

SÉRIE A 923

N° D'ORDRE :

1745

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M^{lle} F. CHOUCROUN

- 1^{re} THÈSE. — ELECTRISATION D'ADSORPTION, COLLOÏDES ET MEMBRANES.
2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 7 JUIN 1923 devant la Commission d'examen

MM. GABRIEL BERTRAND.	Président.
URBAIN.	} Examinateurs.
JEAN PERRIN.	

[Thèse] PARIS (V°)
LES PRESSES UNIVERSITAIRES DE FRANCE
49, Boulevard Saint-Michel, 49

1923

SÉRIE A 923

N° D'ORDRE :

1745

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M^{lle} F. CHOUCROUN

1^{re} THÈSE. — ELECTRISATION D'ADSORPTION. COLLOÏDES ET MEMBRANES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 7 JUIN 1923 devant la Commission d'examen

MM. GABRIEL BERTRAND. *Président.*

URBAIN. } *Examineurs.*

JEAN PERRIN. }

PARIS (V°)

LES PRESSES UNIVERSITAIRES DE FRANCE

49, Boulevard Saint-Michel, 49

1923

Faculté des Sciences de l'Université de Paris

MM.

Doyen MOLLIARD, *Professeur*. Physiologie végétale.

Doyen honoraire P. APPELL.

Prof. honoraires { P. PUISEUX.
VÉLAIN.
BOUSSINESQ.
G. PRUVOT.

	Emile PICARD . . .	Analyse supérieure et algèbre supérieure.
	KÖENIGS	Mécanique physique et expérimentale,
	GOUSAT	Calcul différentiel et calcul intégral.
	HALLER	Chimie organique.
	JOANNIS	Chimie (Enseignement P. C. N.)
	JANET	Electrotechnique générale.
	WALLERANT	Minéralogie.
	ANDOYER	Astronomie.
	PAINLEVÉ	Mécanique analytique et mécanique céleste.
	HAUG	Géologie.
	H. LE CHATELIER . .	Chimie générale.
	Gabriel BERTRAND .	Chimie biologique.
	M ^{me} P. CURIE	Physique générale et radioactivité.
	CAULLERY	Zoologie (Evolution des êtres organisés).
	C. CHABRIÉ	Chimie appliquée.
	G. URBAIN	Chimie minérale.
	Emile BOREL	Calcul des probabilités et Physique mathém.
	MARCHIS	Aviation.
	Jean PERRIN	Chimie physique.
	ABRAHAM	Physique.
	CARTAN	Mécanique rationnelle.
	Cl. GUICHARD	Géométrie supérieure.
	LAPICQUE	Physiologie.
	GENTIL	Géographie physique.
	VESSIOT	Théorie des groupes et calcul des variations.
	COTTON	Physique générale.
	DRACH	Application de l'analyse à la géométrie.
	C. FABRY	Physique.
	Charles PÉREZ	Zoologie.
	Léon BERTRAND . . .	Géologie appliquée et géologie régionale.
	DANGEARD	Botanique (Enseignement P. C. N.).
	LESPIEAU	Théories chimiques.
	LEDUC	Physique théorique et physique céleste.
	MONTÉL	Mathématiques générales.
	MAURAIN	Physique du globe.
	WINTREBERT	Anatomie et physiologie comparées.
	RABAUD	Biologie expérimentale.
	N.	Botanique.
	HÉROUARD	Zoologie.
	Rémy PERRIER	Zoologie (Enseignement P. C. N.)
	SAGNAC	Physique théorique et physique céleste.
	PORTIER	Physiologie.
	BLAISE	Chimie organique.
	PÉCHARD	Chimie (Enseignement P. C. N.)
	AUGER	Chimie analytique.
	M. GUICHARD	Chimie minérale.
	GUILLET	Physique.

Secrétaire Daniel TOMBECK.



A MES PARENTS

A MONSIEUR LE PROFESSEUR JEAN PERRIN

ELECTRISATION D'ADSORPTION. COLLOIDES ET MEMBRANES

CHAPITRE PREMIER

L'ÉLECTRISATION D'ADSORPTION

Mes recherches se rattachent à l'électrification de contact et aux colloïdes, avec application à l'osmose au travers de membranes.

Je dois résumer d'abord, en essayant de les préciser sur certains points, nos connaissances sur l'électrification par contact entre liquide et solide isolant, ou mieux sur les couches électriques liquides qui se réalisent le long de parois solides.

1. Couches électriques liquides. — L'électrification qui se développe, par exemple, entre du verre et de l'eau qui le mouille, n'est pas de même type que celle qui se développe au contact de deux solides tels que le cuivre ou la résine. Dans les deux cas il se forme une couche double constituée par deux feuillets électrisés de signes contraires, mais tandis qu'au contact de deux solides ces feuillets sont extrêmement rapprochés et nécessairement liés de façon rigide aux solides, la couche double qui se forme au contact d'un liquide a une épaisseur notable et l'un des feuillets, situé dans le liquide à distance notable de la paroi, peut glisser le long de cette paroi ⁽¹⁾.

On sait en effet que divers phénomènes mettent ce glissement en évidence.

a) C'est d'abord l'*Osmose électrique* : quand on établit une différence de potentiel entre les deux régions que sépare, dans un liquide, un diaphragme poreux, ce liquide se met aussitôt à filtrer au travers du diaphragme.

Un tel diaphragme est sans doute plus ou moins équivalent à un faisceau de tubes capillaires parallèles. Et, en effet, Quincke réussit à produire l'osmose électrique en créant une différence de potentiel entre deux masses liquides réunies par un tube unique.

⁽¹⁾ Nous comprendrons bientôt au reste, que si pour simplifier les calculs on parle d'un feuillet, ce feuillet est réellement constitué par une sorte d'atmosphère d'ions.

Ce genre d'osmose se comprend clairement, si la paroi interne du tube se revêt d'une couche double dont un feuillet, situé dans le liquide, glisse parallèlement à la paroi sous l'action du champ électrique, en entraînant par frottement et de proche en proche le liquide du tube.

Le débit est proportionnel à la force exercée par le champ c'est-à-dire à la densité électrique du feuillet que le champ déplace, et à l'épaisseur de la couche double (car le frottement résistant qui doit égaler la force motrice, en régime permanent, est atteint pour une vitesse proportionnelle à cette épaisseur). Le débit est ainsi proportionnel au produit de la densité par l'épaisseur ou moment électrique de la couche double, et par suite à la *différence de potentiel* entre les deux feuillets de la couche ⁽¹⁾. De façon précise, σ désignant la densité électrique, d l'épaisseur, H le champ, ζ la viscosité, et v la vitesse on trouve

$$\sigma H = \zeta \frac{v}{d}$$

formule qui permet de calculer le débit.

b) Dans l'osmose électrique, les charges tirées par le champ entraînent le liquide ; réciproquement, si, en l'absence du champ, nous forçons le liquide à s'écouler dans le tube sous l'action d'une différence de pression, il entraînera les charges mobiles qui s'accumuleront à une extrémité, créant une différence de potentiel entre les deux masses liquides que réunit le tube : c'est la *force électromotrice de filtration* prévue et découverte par QUINCKE.

Elle atteint sa valeur de régime (proportionnelle au moment électrique de la couche double) quand l'électricité ramenée par conduction ordinaire dans le tube est égale à celle qui est entraînée par la convection mécanique du feuillet mobile.

c) Si maintenant nous supposons pulvérisée et en suspension dans le liquide la matière qui constituait tout à l'heure le diaphragme immobile, nous comprendrons qu'elle doit encore se charger de même ; mais les particules, maintenant mobiles, qui la constituent, se déplaceront sans doute sous l'action du champ dans le sens inverse à celui où coulait tout à l'heure le liquide. Et QUINCKE vérifia en effet ce *déplacement de poussières par le champ électrique*.

d) Enfin je rappelle, bien que je n'aie pas eu à étudier ce dernier phénomène, que réciproquement, si des poussières se déplacent (par exemple en tombant) dans le liquide, elles laissent en arrière un léger excès de charges du feuillet liquide avec par suite *création d'un champ électrique par déplacement de poussières*. Ce phénomène, établi par DORN, est inverse du précédent comme la force électromotrice de filtration est inverse de l'osmose électrique.

2. Force contreélectromotrice de filtration. — Nous venons d'expliquer comment, lorsque le liquide est chassé par compression mécanique au travers d'un diaphragme, il se développe une force électromotrice de filtration. Il n'a pas été signalé que si c'est le champ électrique qui produit (par osmose électrique) le dé-

(1) HELMHOLTZ. *Am. d. Ph. u. Ch.*, 7, p. 337.

placement de la veine liquide, il doit également se produire aux deux bouts du tube des accumulations d'ions de signes opposés, impliquant production, en régime permanent, d'une force électromotrice opposée au champ qu'on fait agir. Cette force contreélectromotrice doit être égale à la force électromotrice de filtration que produirait, agissant seule, la surpression capable d'imprimer à la couche électrique non fixée à la paroi la vitesse que prend en fait cette couche dans l'osmose électrique observée.

Le champ efficace dans l'osmose électrique est donc non pas égal au champ appliqué, mais à l'excès de ce champ sur la force contreélectromotrice.

Nous aurons à faire intervenir cette notion en discutant les propriétés des membranes.

3. Épaisseur de la couche double. — L'étude quantitative des phénomènes qui précèdent permet, comme nous avons vu, de calculer le moment électrique de la couche double ou produit de la densité du feuillet par l'épaisseur. Or, on peut par ailleurs se faire une idée de l'épaisseur. Des calculs ont été faits dans ce sens par M. GOUY⁽¹⁾ et indiquent, dans le cas de solutions aqueuses très peu conductrices, une épaisseur qui peut aller jusqu'au micron. D'autre part, des observations faites par M. René COSTANTIN⁽²⁾ conduisent aux mêmes conclusions. Il s'agissait de grains de gomme gutte qui s'enveloppent d'une couche double au sein de l'eau où ils sont suspendus, et qui se repoussent aussitôt que, dans leur mouvement brownien, ils se trouvent amenés à une distance inférieure à deux fois l'épaisseur de cette couche double.

Cette indication, si incomplète qu'elle soit encore, aura pour nous une grande importance en nous faisant comprendre une des causes de la stabilité d'une suspension.

Plus généralement, et quelle que soit la forme d'une paroi qui se charge au contact du liquide, l'électrification qui se développe entraîne la répulsion entre portions suffisamment proches, et dans tous les cas sollicite la surface dans le sens d'un agrandissement. *A l'inverse de la cohésion qui ramasse la matière sous la surface la plus petite, l'électrification superficielle agira toujours comme un facteur de dislocation.*

Nous aurons souvent à nous rappeler cet antagonisme entre électrification superficielle et cohésion.

4. Un facteur général de l'électrification superficielle. — Pendant longtemps, on n'a rien su prévoir sur la grandeur et même sur le signe de l'électrification superficielle. On savait que certaines parois se chargeaient dans certains milieux (eau ou alcool) mais on n'avait aucune règle permettant de prévoir dans quel cas l'électrification se développerait, et quels seraient alors sa grandeur et son signe.

M. JEAN PERRIN a découvert de telles règles en étudiant systématiquement

(1) GOUY. Journal de Physique, 1910.

(2) Comptes Rendus de l'Acad., t. 158, p. 1171, 1914.

l'électrisation superficielle dans l'un des phénomènes qui la révèle ; l'osmose électrique. Il a employé un dispositif qui permet d'étudier l'électrisation d'un liquide et d'un solide isolant quelconques ⁽¹⁾.

L'appareil (fig. 1) est une sorte de tube en U démontable en trois parties assemblées par des rodages. La partie moyenne contient le diaphragme poreux, formé par la substance étudiée, pulvérisée et longuement lavée avec le liquide essayé. Les deux électrodes sont placées immédiatement de part et d'autre du diaphragme. Enfin, l'une des branches se termine par un tube capillaire gradué, où le déplacement du liquide est rapide et très apparent.

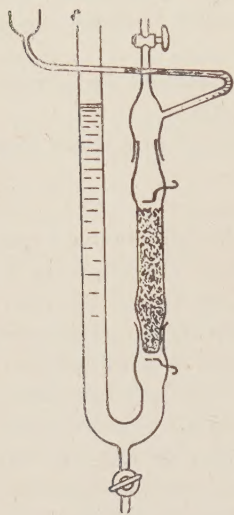


Fig. 1.

Le débit osmotique est proportionnel, comme nous venons de le voir, au moment de la couche double ou à la différence de potentiel entre la paroi et le liquide.

L'osmose fut étudiée avec des corps appartenant à des familles chimiques très différentes placées dans des liquides variés. M. JEAN PERRIN constata d'abord que l'osmose électrique ne se produit qu'avec les liquides ionisants ; la couche double est donc probablement constituée par des ions d'électrolytes.

L'un des liquides ionisants, l'eau, fut alors particulièrement étudiée et cette étude conduisit à des règles qu'on peut, je crois, énoncer comme il suit :

1° *Action des ions H^+ et OH^- .* — Quand une paroi est plongée dans de l'eau pure (où elle peut être positive, négative ou neutre) ou, plus généralement, dans une solution ne contenant que des ions monovalents, *son potentiel s'élève toujours quand on ajoute de l'acide monovalent et s'abaisse toujours quand on ajoute de l'alcali monovalent.*

En particulier, les parois qui ne sont pas chargées dans l'eau pure, prennent un potentiel positif en milieu acide monovalent, négatif en milieu alcalin monovalent, la sensibilité de cette réaction physique pouvant égaler ou dépasser celle du tournesol.

Ces variations de potentiel sont forcément dues à l'apport, contre la paroi, de charges positives en milieu acide, négatives en milieu alcalin, charges qui doivent être formées par les ions H^+ et OH^- caractéristiques des acides et des bases.

2° *Action des ions polyvalents.* — Tout ion autre que H^+ ou OH^- , même polyvalent, ne change pas le potentiel d'une paroi non chargée ou de même signe que lui en milieu neutre. Il n'agit pas davantage si la solution contient celui des ions H^+ ou OH^- qui a le même signe que lui.

Par exemple : l'ion tétravalent $FeCy_6^{4-}$ n'abaissera pas du tout le potentiel

(1) JEAN PERRIN. Journal de Chimie physique, 1904/1905 et notice sur travaux 1918.

d'une paroi qui se trouvait non chargée ou négative, dans une solution neutre ou alcaline.

Mais un ion polyvalent agit, et d'autant plus que sa valence est plus élevée, si la solution contient celui des ions H^+ ou OH^- qui est du signe opposé. Il agit alors selon la règle suivante : *Un ion polyvalent négatif abaisse toujours le potentiel d'une paroi plongée dans un milieu acide ; un ion polyvalent positif élève toujours le potentiel d'une paroi plongée dans un milieu alcalin ; l'une et l'autre variation pouvant aller jusqu'au renversement du signe de la paroi.*

On voit qu'un ion polyvalent est comme « mordancé » sur la paroi par l'ion du signe opposé H^+ ou OH^- .

Un facteur général de charge électrique est donc réalisé par la présence d'ions H^+ ou OH^- , soit directement, soit par mordantage d'ions polyvalents du signe opposé.

5. Nouvelles vérifications. — Ces règles générales d'action des ions H^+ et OH^- et des ions polyvalents ont reçu des vérifications sans cesse plus nombreuses et se sont montrées valables pour les substances les plus variées telles que charbon, soufre, naphthalène, sels insolubles, surfaces libres (bulles d'azote ou d'hydrogène étudiées par cataphorèse) et même métaux (poussières d'argent).

J'ai moi-même eu l'occasion de trouver des vérifications nouvelles de ces diverses règles, comme on verra au cours de cet exposé, tant en ce qui regarde l'action directe des ions H^+ ou OH^- que en ce qui regarde le mordantage par ces ions, sur la paroi d'ions polyvalents du signe opposé.

Je citerai notamment un exemple de genre nouveau où des ions H^+ mordangent contre une paroi cependant négative, des ions polyvalents négatifs. Il s'agit de gomme gutte étudiée par l'observation d'osmose électrique (au travers d'un diaphragme fait de sphérules de gomme gutte, comme on l'expliquera plus loin).

Cette paroi est négative dans l'eau pure, et l'addition de ferrocyanure ne change pas appréciablement sa charge. L'addition d'acide élève le potentiel, mais laisse la paroi négative. Enfin, l'addition de ferrocyanure à la solution ainsi rendue acide abaisse à nouveau, et très fortement, le potentiel, l'ion $FeCy_6^{4-}$ tétravalent qui n'agissait pas seul, agissant maintenant beaucoup, grâce à l'ion H^+ présent.

Ces résultats sont réunis dans le tableau I. Ils nous aideront, tout à l'heure, à comprendre le mécanisme de l'électrisation des parois à dissociation superficielle.

TABLEAU I
Diaphragme de gomme gutte

Nature du milieu	Signe de la paroi	Osmose par minute
Eau distillée	—	50
+ $FeCy_6^{4-}$ $\frac{N}{1000}$	—	49
Eau distillée	—	50
+ H^+ $\frac{N}{1000}$	—	35
+ H^+ $\frac{N}{1000}$ + $FeCy_6^{4-}$ $\frac{N}{1000}$	—	60

6. Hypothèse expliquant le rôle des ions H^+ et OH^- . — On devait chercher à expliquer l'action prépondérante des ions H^+ et OH^- . M. J. PERRIN avait d'abord pensé que ces ions devaient à leur petitesse ou (ce qui revient au même) à leur grande mobilité d'approcher la paroi plus que les autres. Mais il a proposé plus tard l'explication plus satisfaisante que voici :

H^+ et OH^- devraient leur action prépondérante au fait d'être les ions constitutifs du solvant. La charge de ces ions s'expliquerait en même temps que leur mobilité anormalement élevée (et qui serait seulement apparente).

Considérons par exemple une solution d'acide chlorhydrique entièrement dissociée. L'ion Cl^- se déplace avec un cortège de molécules d'eau pressées contre lui par attraction diélectrique. Il ne pourra donc s'approcher tout près de la paroi. Sur la surface même d'ailleurs il subirait une forte attraction diélectrique qui le replongerait aussitôt à l'intérieur en reformant le cortège.

Mais les ions H^+ ou OH^- ne sont pas assujettis à subsister individuellement de la même façon. Parties constitutives de l'eau ils peuvent disparaître en un point, d'autres équivalents apparaissant au voisinage, en une sorte de *scintillation* incessante. De même une bille d'ivoire qui vient heurter, disons trois billes alignées, peut se faire remplacer dans son mouvement par la dernière, le résultat étant le même que si la première avait franchi presque instantanément la longueur de l'alignement (et cela explique la mobilité anormale des ions H^+ ou OH^-).

Une telle « scintillation » se produira jusque sur la surface, où un ion H^+ pourra apparaître sans avoir eu à y parvenir. Il sera aussitôt tiré vers l'intérieur, mais un autre pourra naître à sa place, et ainsi de suite, et il en résultera une certaine charge superficielle d'un signe ou de l'autre selon que la solution est acide ou alcaline.

A l'appui de cette façon de voir, on se rappellera que suivant une recherche provoquée par M. J. PERRIN les ions constitutifs OCH_3^- et H^+ de l'alcool méthylique paraissent jouer pour les solutions dans ce liquide, le même rôle que les ions H^+ et OH^- dans l'eau (1).

En résumé, la charge de toute paroi dans une solution aqueuse par les ions H^+ ou OH^- avec mordantage éventuel d'ions polyvalents serait un *phénomène général où la paroi ne joue point de part*.

Mais de plus, une personnalité de la paroi peut se révéler, par une action propre à laquelle d'ailleurs vient toujours se superposer ce facteur général d'électrisation par H^+ ou OH^- .

7. Influence de la nature de la paroi. — J'ai rappelé sans y insister encore, que certaines parois restent positives en milieu alcalin, et d'autres négatives en milieu acide. La silice par exemple, fortement négative même en milieu faiblement alcalin, conserve en milieu acide une charge négative qui devient très faible ou même nulle si le milieu devient très riche en ions H^+ mais dont le signe ne se renverse pas. Il semble bien que dans un tel cas, la charge de la paroi soit due à une *ionisation superficielle* : une molécule superficielle pouvant se briser en donnant

(1) BEAUDOUIN C. R., Acad., T. 138 p. 898 et 1165.

un ion H^+ et un ion négatif restant adhérent à la paroi à laquelle il donne son signe.

Nous pouvons donc considérer le long d'une telle paroi un équilibre superficiel :



résultant de l'égalité entre deux vitesses inverses de réaction. Conformément aux lois connues de mécanique chimique qui s'appliqueront aussi bien le long d'une surface que dans un volume, l'accroissement de la concentration en ions H^+ produira une rétrogradation de la dissociation. L'addition d'ions H^+ diminuera donc le nombre d'ions A^- présents sur la paroi ; de ce fait la charge négative diminuera. De plus, sur les parties de paroi non dissociées présentes à chaque instant, les ions H^+ agiront probablement comme sur toute paroi. Et ce sera une seconde cause de diminution de charge négative, La somme des deux causes pourra, suivant les cas, aller jusqu'au renversement ou ne pas l'atteindre.

L'ion OH^- agira symétriquement : 1° en augmentant la dissociation du fait que sa présence dans le milieu abaisse la concentration en ions H^+ (le produit $C_H C_{OH}$ restant invariable) ; 2° en venant charger les parties encore non dissociées.

8. Action des ions polyvalents sur une paroi ionisée. — Il peut arriver qu'une paroi chargée, négativement par exemple, par dissociation superficielle et dont le renversement n'a pu être obtenu par l'action d'ions H^+ , se renverse sous l'action d'ions polyvalents positifs. C'est le cas pour la silice étudiée par GLIXELLI⁽¹⁾ par la méthode de M. J. PERRIN, silice qui, restant négative même en milieu très riche en ions H^+ (NO^3H 0,5 normal) se charge positivement en présence d'ions Al^{+++} à la concentration de $\frac{3N}{1000}$ seulement.

Ce résultat qui n'a pas été interprété par GLIXELLI peut s'expliquer par un mordantage des ions Al^{+++} par les charges négatives qui se trouvent sur la paroi dissociée. On peut même concevoir une liaison chimique entre la valence libre de



Fig. 2.

l'ion A^- de la silice et l'une des valences libres de l'ion Al^{+++} les autres valences de cet ion chargeant la paroi positivement ainsi que le fait comprendre la figure 2 où l'on voit deux charges superficielles sur trois ayant capté un ion Al^{+++} .

La personnalité chimique de la paroi pourrait alors se révéler par la solidité plus ou moins grande de cette liaison chimique qui pourrait ou non se briser facilement.

(1) Bulletin Acad. Sc., Cracovie (série A), avril-juin 1917.

Nous comprenons par cet exemple comment l'électrisation d'une paroi pourra nous renseigner sur l'existence, la nature et la solidité de liaisons chimiques dont l'étude n'était pas encore faite.

J'ai trouvé une action analogue de l'ion Mg^{++} divalent sur le mastic. Cette résine, comme la silice, reste négative même en milieu fortement acide, et sans aller jusqu'à se charger positivement en présence d'ions Mg^{++} voit son potentiel s'abaisser fortement en milieu $Mg^{++} \frac{N}{100}$.

TABLEAU II

Diaphragme de mastic

Nature du milieu	Signe de la paroi	Osmose par minute
Eau distillée	—	66
+ $Mg^{++} \frac{N}{1000}$	—	51
+ $Mg^{++} \frac{N}{100}$	—	20

On voit qu'il y a lieu d'ajouter aux règles précédentes sur l'action des ions polyvalents la règle suivante (qui ne les contredit pas) :

En milieu neutre un ion polyvalent agit sur une paroi qui est chargée avec le signe contraire en diminuant le potentiel de la paroi.

9. Etude expérimentale de parois à dissociation superficielle. — A la liste des substances qui, comme la silice, se comportent de la façon qui vient d'être détaillée, j'ai ajouté la gomme gutte et le mastic dont j'ai étudié l'électrisation par l'osmose électrique.

La gomme gutte et le mastic employés ont été tous deux préparés en les précipitant lentement de leurs solutions alcooliques, ce qui donne une forte proportion de gros grains plus faciles à manipuler. La solution alcoolique est soulevée par de l'eau qu'on amène par la partie inférieure du récipient. Une diffusion lente se produit et des sphérules de résine se forment dans la zone de transition entre l'eau et l'alcool. Ces sphérules grossissent dans cette zone jusqu'à ce que leur poids les entraîne vers les couches inférieures. Elles tombent ensuite au travers de l'eau et se rassemblent au fond du récipient. Leur diamètre moyen est de quelques microns. C'est avec ces grains longuement lavés à l'eau distillée que les diaphragmes ont été constitués.

Les parois de gomme gutte et de mastic, toutes deux chargées négativement, restent négatives même en présences d'ions H^+ . Dans les deux cas, et conformément aux règles données plus haut, la paroi devient plus faiblement négative en milieu plus riche en ions H^+ . Il y a diminution de la charge mais il n'y a pas renversement.

TABLEAU III

Nature du diaphragme	Nature du milieu	Signe de la paroi	Osmose par minute
Gomme gutte	eau distillée	—	50
	+ $H^+ \frac{N}{1000}$	—	35
	+ $H^+ \frac{N}{100}$	—	24
	+ $H^+ \frac{N}{50}$	—	15
Mastic	eau distillée	—	65
	+ $H^+ \frac{N}{1000}$	—	60
	+ $H^+ \frac{N}{100}$	—	37
	+ $H^+ \frac{N}{50}$	—	19

Pour des concentrations plus grandes, la mesure du débit osmotique n'a pas été faite mais le signe du déplacement initial (avant dégagement gazeux) montre que gomme gutte et mastic restent négatifs jusqu'à la concentration demi-normale en ions H^+ de la solution.

Ces parois de gomme gutte et de mastic sont donc probablement, comme la silice, chargées par ionisation superficielle.

J'insisterai sur l'exemple instructif, et en apparence paradoxal, de la paroi négative de gomme gutte qui reste négative en milieu acide et sur laquelle les ions H^+ mordant de nouvelles charges polyvalentes négatives.

Je reprends le résultat :

TABLEAU IV

Nature du diaphragme	Nature du milieu	Signe de la paroi	Osmose par minute
Gomme gutte	eau distillée	—	50
	+ $H^+ \frac{N}{1000}$	—	36
	+ $H^+ \frac{N}{1000} + FeCy_6^{----} \frac{N}{1000}$	—	60

L'augmentation de charge de la paroi négative de gomme gutte, due à un mordantage des ions $FeCy_6^{----}$ par les ions H^+ (puisque en l'absence de ces ions H^+ le ferrocyanure n'a pas d'action) ne peut se comprendre que si ce mordantage a lieu en des points où, avant l'addition d'acide, la surface était neutre (aux points où la surface est ionisée, les charges négatives qu'elle porte repousseraient en effet de nouvelles charges négatives).

Nous voyons ainsi se mettre en évidence les parties neutres de la surface, et se confirmer l'hypothèse de parois incomplètement dissociées ⁽¹⁾.

10. Les divers genres d'ionisation superficielle. — Nous venons de comprendre la charge négative, par dissociation superficielle, de parois *acides* comme la silice. D'autres types de parois se chargeant également par dissociation superficielle, sont à considérer. Dans leur ensemble les cas possibles seront :

1° Les parois négatives genre silice, de type $A-H^+$, qui viennent d'être étudiées.

Pour ces parois la présence d'ions H^+ fait rétrograder la dissociation superficielle et peut mordancer des ions polyvalents négatifs contre la surface ($FeCy_6^{-----}$ en présence de l'ion H^+ augmente la charge négative de la paroi).

Des ions polyvalents positifs peuvent d'autre part être mordancés par la paroi, et jusqu'au point de lui donner une charge inverse positive notable.

2° Les parois positives basiques genre oxyde de magnésium de type $A+OH^-$.

Pour ces parois, la présence d'ions OH^- fait rétrograder la dissociation superficielle et peut mordancer contre la surface des ions polyvalents positifs.

Des ions polyvalents négatifs peuvent d'autre part être mordancés par la paroi, et jusqu'au point de lui donner une charge inverse négative notable.

3° Les parois salines de type plus général $A-M^+$ (probablement tel As_2S_3) positives ou négatives selon que le radical qui reste adhérent à la paroi est positif ou négatif.

Pour ces parois, vraisemblablement, des ions M^+ ou A^- dans le milieu feront rétrograder la dissociation superficielle.

Les ions H^+ ou OH^- et les ions polyvalents de signe opposé à celui de la paroi pourront la décharger ou même lui donner une charge inverse notable.

De telles parois ont été encore peu étudiées.

11. Parois amphotères. — Un cas particulièrement important est celui de substances amphotères qui peuvent fonctionner comme acides ou comme bases. Telles sont probablement la gélatine et l'albumine spécialement étudiées dans de belles recherches de J. ЛОВ. Il est certain, même si les ions H^+ et OH^- n'avaient pas sur l'électrisation l'action directe que nous connaissons, que par suite de la dissociation superficielle discutée comme nous venons de le faire, une telle paroi amphotère se chargerait positivement en milieu franchement acide, négative en milieu franchement alcalin.

Mais on ne peut admettre, comme certains auteurs l'ont pensé, que là est l'explication générale d'action des ions H^+ et OH^- , ce qui reviendrait à considérer

(1) On peut se rendre compte par un calcul direct que, même pour une surface notablement chargée, les ions qui constituent la charge ne couvrent à chaque instant qu'une petite partie de la paroi. La formule donnée plus haut $\sigma H = \zeta \frac{V}{d}$ permet en effet de calculer σ si d est connu, et nous avons vu qu'il peut l'être approximativement. Dans le cas d'un tube de verre pour lequel j'ai les éléments nécessaires, je trouve approximativement que les ions constituant la charge ont un écartement moyen certainement supérieur à dix fois leurs dimensions.

comme amphotère toute paroi dont le signe peut être renversé par addition d'acide ou d'alcali. Il paraît, par exemple, difficile d'admettre que le charbon, le soufre, le naphthalène, l'azote gazeux ou l'hydrogène gazeux sont des électrolytes amphotères.

Nous maintiendrons donc le point de vue précédent, et penserons que les ions H^+ et OH^- exercent toujours leur action directe qui, dans le cas des amphotères, déplacera seulement un peu le point de neutralité :

Seuls, ces ions H^+ et OH^- , constitutifs du solvant, et par ce fait seuls capables de s'accumuler contre toute paroi isolante non ionisable, sont capables de charger une telle paroi, soit directement par leur simple présence, soit indirectement par mordantage d'ions polyvalents opposés.

Et dans tous les cas où la personnalité de la paroi se révèle, cette charge directe des régions non ionisées par les ions H^+ et OH^- avec mordantage éventuel d'ions polyvalents se produit toujours, et *se superpose* à la charge qui résulte d'une ionisation superficielle de la paroi :

La compréhension de ce double phénomène, l'un général dû au solvant, et l'autre spécifique dû à la paroi, donne la clef de l'électrisation superficielle d'une paroi diélectrique en solution aqueuse.

CHAPITRE II

L'ÉTAT COLLOIDAL

On a progressivement compris, depuis GRAHAM, qu'il a lieu de distinguer pour la Matière un état « colloïdal » caractérisé par un énorme développement de surface, comme on distingue, sous forme ramassée avec faible surface, des états solide ou liquide.

Les solutions colloïdales se caractérisent comme troubles, incristallisables par concentration (évaporation ou congélation) mais coagulables en flocons spongieux ou en caillots par certains changements de telle ou telle des conditions où leur équilibre subsistait.

12. Les micelles. — Ces solutions contiennent toujours en suspension des particules extrêmement petites ou « micelles ». On a d'abord soupçonné l'existence de ces particules, puis on les a perçues, par éclairage latéral, à l'ultramicroscope. Ces micelles sont plus grosses évidemment que les molécules ordinaires, mais, ce qui les en différencie plus encore, elles sont de tailles variées et variables, alors que toutes les molécules d'une espèce chimique déterminée sont rigoureusement identiques comme des « objets de série ».

Ces micelles nagent dans un liquide « intermicellaire » dont on peut chercher à les séparer par dialyse ou « ultrafiltration », sans que l'on ait assez vu que peut-être souvent liquide intermicellaire et micelles sont en équilibre dynamique, le liquide ne pouvant changer (être par exemple remplacé par de l'eau pure) sans un profond changement des micelles. Ainsi, ce qu'on a recherché comme isolement ou « purification » d'une solution colloïdale peut ne pas avoir de sens. Et c'est une suite de solutions colloïdales différentes que l'on réalise au cours de cette pseudo-purification.

Les solutions colloïdales appartiennent à des types très variés : *solutions minérales* obtenues en tâchant de préparer certains sels (tels que ferrocyanures ou sulfures) ou en dialysant des sels hydrolysables ; *solutions organiques* telles que peptones, gélatines, amidons ; solutions dans d'autres milieux que l'eau, telles que

le collodion ou la solution benzénique de caoutchouc : et d'autres types encore dont je tâcherai de donner des exemples.

Quant aux « suspensions » parmi lesquelles se rangent peut-être les « sols » métalliques, il y a lieu de les considérer à part, comme des systèmes plus simples qui ne sont pas de véritables solutions colloïdales.

13. Mode de formation des micelles. — La micelle se caractérise non seulement par son état actuel, mais par son mode de formation (J. PERRIN) ⁽¹⁾. On doit à G. MALFITANO ⁽²⁾ d'avoir montré que dans ce mode de formation est le caractère précis, vainement cherché depuis GRAHAM, qui sépare cristalloïdes et colloïdes.

Alors qu'un cristal qui grossit dans une solution est le résultat d'un accroissement lent, régulier, « parfaitement continu à notre échelle d'observation ; qu'il se « forme par additions successives de molécules imperceptibles toutes identiques », la micelle colloïdale se forme, elle, *par floculation* ; des molécules (qui peuvent être des ions) se forment qui, soit par suite de cohésion réciproque, soit par suite de valences opposées, s'agrègent nécessairement quand elles se rencontrent. Plus brièvement, elles sont « insolubles » en ce sens qu'elles ne peuvent subsister libres dans la liqueur ⁽³⁾. Presque immédiatement, la liqueur ne contient donc plus de telles molécules libres, mais seulement de minuscules amas formés chacun de quelques molécules. Puis l'agitation moléculaire mettant en présence ces amas (entre lesquels continue à jouer la cohésion ou l'attraction chimique) il se forme des amas d'amas, puis des amas d'amas d'amas et ainsi de suite, la micelle formée grossissant en « progression géométrique » tandis que le cristal croissait en « progression arithmétique » (MALFITANO). Cette micelle sera par sa formation même, spongieuse et infiniment déchiquetée ⁽⁴⁾. De plus, ultérieurement et avec une extrême lenteur, de très rares ruptures dans les liaisons, suivies de réarrangements, pourront permettre à la micelle de se ramasser progressivement sur elle-même.

14. Causes pouvant produire et causes pouvant limiter la floculation. Partie active de la micelle. — Il y a lieu d'insister comme me l'a fait observer M. J. PERRIN sur ce que l'agglutination de deux amas qui se rencontrent peut se produire pour deux causes différentes. Ce peut être par *cohésion* dans le sens où l'entend VAN DER WAALS (attraction selon une fonction continue et rapidement décroissante de la distance) ; mais cela peut être aussi par *combinaison chimique*, entre atomes ou radicaux non saturés, le phénomène étant ici discontinu.

Ce dernier cas se réalise sans doute pour les ferrocyanures, pour le ferrocyanure de cuivre par exemple. (Obtenu en mélangeant des solutions étendues de ferrocyanure de potassium et de sulfate de cuivre). Il se formerait à partir des ions FeCy_6^{--} et Cu^{++} selon le processus qui vient d'être expliqué, un système

⁽¹⁾ Journal de Chimie Physique, p. 97, 1905.

⁽²⁾ Annales de chimie et physique, 8^e série, t. XXIV, 1911. Cristalloïdes et colloïdes (ou État moléculaire et état micellaire).

⁽³⁾ J. DUCLAUX a signalé jadis l'insolubilité comme caractère marquant des colloïdes (Thèse).

⁽⁴⁾ Ilors le cas exceptionnel, peut-être réalisé par l'acide oléique, où c'est une micelle liquide qui se formerait.

réticulaire à trois dimensions où toute liaison serait de valence. Le schéma ci-joint fait aisément comprendre comment, dans le cas de valences multiples, un assemblage, qui peut encore être appelé une molécule unique en ce sens que toutes les liaisons y sont chimiques, peut cependant être formé par un nombre quelconque d'atomes. Encore n'avons-nous pas fait intervenir de valences de coordination au sens de WERNER, valences qui sans aucun doute doivent souvent intervenir ⁽¹⁾.

L'accroissement d'une micelle, ou mieux la soudure de micelles voisines ne pouvant ici se faire que par l'intermédiaire des ions divalents Cu^{++} s'arrêterait quand il n'y aurait plus d'ions Cu^{++} dans la solution.



Fig. 3.

A ce moment, nous trouvons des valences libres de FeCy_6 sur ce que l'on peut appeler grossièrement la périphérie de chaque micelle. Mais de plus, on conçoit selon notre schéma que des valences libres de FeCy_6 se trouvent également à l'intérieur de ces amas spongieux. Pour que la neutralité électrique subsiste, des ions K^+ libres devront se trouver dans le voisinage de la périphérie et aussi à l'intérieur de chaque éponge. On comprend ainsi immédiatement que les micelles (ou bientôt le coagulum) aient une formule $(\text{FeCy}_6\text{Cu}_2)_m + (\text{FeCy}_6\text{K})_n$ du genre de celles qu'a indiquées J. DUCLAUX ⁽²⁾.

Nous concevons en même temps facilement ce que peut être, dans un tel cas, ce que cet auteur appelle « la partie active » de la micelle : Ce sera l'ensemble des valences libres périphériques de FeCy_6 et des ions K^+ qui sont en regard. Et nous concevons aussi que les valences libres « intérieures » du feutrage qui forme la micelle, qu'elles soient de FeCy_6 ou de K^+ ne puissent se révéler par des réactions, et que des lavages même très prolongés aient une faible action sur elles. J'indiquerai plus loin un cas d'osmose électrique où il semble que ces valences dissimulées finissent par être mises en évidence.

Si la floculation s'arrête pour les raisons purement chimiques qui viennent

⁽¹⁾ La comparaison ou mieux l'identification d'une micelle avec un ion ou molécule chimique énorme a été d'abord faite mais peut-être de façon un peu moins précise par G. MALFITANO (qui reconnaît en même temps le rôle de l'électrisation superficielle) et par J. DUCLAUX.

⁽²⁾ J. DUCLAUX, Thèse.

d'être analysées, elle peut s'arrêter aussi par suite de charges que viendraient donner aux micelles ces causes générales d'électrisation en solution aqueuse que nous avons rappelées dans le chapitre précédent. En réalité, les deux facteurs joueront toujours, avec une importance relative qui dépendra du colloïde.

Dans les cas où la cohésion serait seule cause de la soudure entre molécules puis micelles voisines, les causes générales d'électrisation interviendraient seules pour limiter l'accroissement de la micelle.

Remarquons au reste que, dans tous les cas, cette électrisation superficielle interviendra avec une importance d'autant plus grande que le feutrage qui forme la micelle sera plus épais et par là même moins différent d'une particule massive à paroi continue ; au contraire elle interviendra peu sur un réticulum grêle plus ou moins comparable à un entrecroisement de fils d'araignée.

Que ce soit pour l'une ou l'autre des deux causes qui viennent d'être indiquées que la floculation s'arrête, la dissémination des micelles demeure stable à partir de ce moment. Nous commençons à comprendre ainsi que la stabilité d'une solution colloïdale résulte d'un équilibre entre les forces agglutinantes qui déterminent la floculation et les forces désagrégeantes qui arrêtent cette floculation.

15. Solutions colloïdales en équilibre chimique. — Pour un grand nombre de colloïdes, après l'évolution initiale, rapide, durant laquelle se sont formées les micelles, selon le processus qui a été décrit, ces micelles subsistent en gardant leur individualité. Et nous pouvons en première approximation négliger l'évolution très lente qui se produit peut-être encore par ruptures accidentelles, rares, de certaines valences, et réarrangements consécutifs. Ce sont des *colloïdes à micelles persistantes*, lesquelles ne prennent part à aucune réaction chimique avec la liqueur ; micelles aux dépens desquelles il ne s'engendre pas de molécules libres, pas plus qu'il n'apparaît par ailleurs de nouvelles micelles dans le liquide.

Un autre groupe de solutions colloïdales vient d'être mis en évidence par M. TIAN ⁽¹⁾, pour lesquelles un équilibre chimique statistique, réversible, est réalisé. Ce sont les solutions colloïdales que forment certains sels hydrolysables, dont l'hydrolyse progresse lentement au cours du temps, telles que l'acétate de cuivre ou l'oléate de sodium.

L'un des produits de l'hydrolyse, soit l'acide (acide oléique) soit la base (hydroxyde de cuivre) doit être considéré comme s'agrégeant en micelles au fur et à mesure de sa formation.

A chaque instant l'état de dissociation hydrolytique du sel résulte de l'équilibre entre deux réactions inverses : d'une part, formation de molécules d'acide et de base qui peuvent se former en tous points de la liqueur, et d'autre part, reformation de molécules de sel qui peut se faire seulement sur le pourtour des micelles. Cette dernière réaction est d'autant plus lente que le pourtour total est plus petit c'est-à-dire les micelles plus grosses ; donc au fur et à mesure que les micelles grossiront l'équilibre se déplacera dans le sens d'une hydrolyse plus complète ⁽²⁾.

⁽¹⁾ Comptes Rendus, 1922.

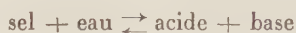
⁽²⁾ Je simplifie un peu l'exposition de M. TIAN et la présente de façon un peu différente :

Il arrivera cependant un moment où les micelles cesseront de grossir (par exemple en raison de l'électrisation superficielle); à ce moment notre solution colloïdale qui comprend par nature des électrolytes dissous et des micelles (et qu'il serait absurde d'espérer « purifier » par dialyse) est dans l'équilibre cinétique suivant :

De très petites micelles naissent sans cesse de ci de là, aux dépens de molécules apparues sans cesse par hydrolyse, puis se mettent à s'agréger par floculation; en même temps les micelles présentes se rongent sans cesse par leur pourtour, d'où un régime permanent où la répartition du colloïde entre les diverses tailles de micelles sera une fonction de la composition en électrolyte.

16. Dialyse d'un colloïde en équilibre chimique. — Il est utile d'insister un peu sur ce dernier point, et de comprendre comment toute solution colloïdale en équilibre chimique permet d'obtenir *une suite continue de solutions colloïdales* à grain de plus en plus grossier.

Il doit suffire, pour cela, de dialyser l'une de ces solutions salines hydrolysables où les micelles sont en équilibre chimique réversible avec le liquide intermicellaire. Considérons une telle solution où doivent s'équilibrer à chaque instant les deux réactions inverses



l'un des produits de l'hydrolyse étant supposé colloïdal. Mettons que ce soit la base comme c'est le cas pour le perchlorure de fer. L'acide traverse le dialyseur (plus rapidement que le sel); malgré la dissociation d'une nouvelle quantité de sel, la concentration en acide diminue; par suite la réaction inverse de l'hydrolyse qui ronge les micelles de la base colloïdale par leur pourtour diminue d'importance et la taille de ces micelles peut augmenter.

Cependant ce ne sont plus les micelles initiales; on n'a pas seulement réalisé une « purification » mais on a préparé ainsi une suite de solutions colloïdales toutes différentes les unes des autres. La solution colloïdale limite ne contiendra pratiquement plus de sel dissous dans le liquide intermicellaire et sera devenue un colloïde à micelles persistantes; c'est cette solution limite qu'on appelle souvent une *solution pure*.

Mais les micelles qu'elle contient ne sont pas les micelles qu'on observait dans les solutions que l'on a dialysées.

17. Gomme gutte colloïdale obtenue par hydrolyse. — J'ai réalisé dans cet ordre d'idées, à partir de gomme gutte, une série continue de solutions colloïdales en équilibre chimique réversible admettant comme limite une solution colloïdale « pure » à micelles persistantes.

On sait de quelle manière on obtient d'ordinaire ce qu'on appelle souvent (et à

J'admets en particulier, ce qu'il ne fait pas, que les molécules dont la réunion peut former les micelles (celles d'acide oléique par exemple) ne peuvent subsister libres dans la liqueur, ou plus brièvement **y sont insolubles**.

tort) une solution colloïdale de résine (gomme gutte ou mastic). On verse un grand excès d'eau dans une solution alcoolique de résine, et l'on détermine ainsi la mise en suspension de la résine sous forme de sphérules vitreuses (insolubles dans l'eau faiblement alcoolisée). On peut ensuite (par évaporation, ou par centrifugation, puis lavage du dépôt de sphérules), se débarrasser de l'alcool et on a une *suspension* de sphérules de résine en suspension dans l'eau pure.

Ces sphérules, compactes et lisses comme du verre, se sont formées autour de germes (dont l'origine est inconnue comme pour toutes les précipitations de cristaux), par grossissement régulier, molécule à molécule, dans des régions encore assez alcoolisées pour que la résine y fut un peu soluble. Même, on observe des grains jumelés (J. PERRIN) formés par deux sphères inégales qui se coupent selon un cercle, évidemment obtenus parce que deux sphérules se sont soudées pendant que leur épaissement se poursuivait (fig. 4) : C'est là une formation par grossissement en « progression arithmétique » selon l'expression de MALFITANO. La résine se comporte comme un cristalloïde ou un liquide qui se précipite au sein d'un autre quand il y a sursaturation.

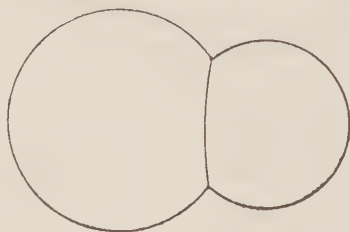


Fig. 4.

L'une de ces résines, la gomme gutte, est soluble dans les alcalis : On obtient ce qu'on peut appeler un « guttate » en opérant comme il suit : On traite la gomme gutte naturelle par l'alcool qui en dissout environ les $4/5$ en poids (laissant environ $1/5$ sous forme de mucilage blanchâtre noircissant à l'air). C'est cette solution jaune rouge qu'on précipite par l'eau comme il vient d'être dit. On évapore la suspension de gomme gutte ainsi obtenue en chauffant à l'étuve vers 120° . La gomme gutte, qui fond à cette température en un liquide visqueux, donne par refroidissement un verre transparent, jaune rouge, que l'on pulvérise et dissout dans la quantité juste nécessaire de potasse ou de soude étendue ⁽¹⁾.

La solution de guttate alcalin ainsi obtenue a l'aspect d'une solution de bichromate. Cette solution, physiquement analogue à une solution d'oléate ⁽²⁾, lui est également comparable par la façon dont elle s'hydrolyse en donnant un acide insoluble dispersé en micelles dans la solution ⁽³⁾, hydrolyse qui m'a permis les observations suivantes :

D'abord, sans dialyser, j'ai constaté que pour une même concentration (faible) en guttate de sodium, l'hydrolyse est plus forte à chaud qu'à froid ; Une solution étendue, claire à froid, devient franchement louche à l'ébullition, et reste quelque

⁽¹⁾ Ce verre se comporte comme un acide à poids moléculaire voisin de 540, comme le montrent la cryoscopie et la détermination du poids d'alcali qu'il dissout (J. PERRIN, Mouvement brownien et réalité moléculaire (Ann. de physique, 1909, p. 34).

⁽²⁾ Tension superficielle faible tenant à une hydrolyse superficielle, et possibilité de donner des bulles de savon ou des lames stratifiées (J. PERRIN, Stratification des lames liquides, Ann. de Phys., 1918).

⁽³⁾ Avec cette réserve que les micelles d'acide oléique sont peut-être liquides ce qui n'est pas le cas pour la gomme gutte.

temps louche après refroidissement. On sait que le perchlorure de fer donne lieu à des observations analogues.

J'ai alors opéré la dialyse à froid, exactement comme on fait la dialyse d'un sel hydrolysable tel que le perchlorure de fer. La solution, bien claire (mais qui cependant n'est pas optiquement vide comme on s'en assure en y formant l'image d'un arc électrique et observant latéralement la lumière diffusée par la région ainsi violemment éclairée), était versée dans un ballon de collodion (filtres Malitano) lui-même plongé dans de l'eau sans cesse renouvelée.

Dès que la dialyse commence, la liqueur qui ressemblait à une solution de bichromate devient de plus en plus opalescente et sa couleur vire au jaune d'ocre.

Au bout de quelques semaines, aucun changement notable ne se produit plus ; la liqueur, toujours transparente, mais fortement opalescente, constitue une solution colloïdale qui peut être conservée plusieurs mois sans altération.

Cette solution colloïdale à micelles persistantes est la limite d'une suite continue de solutions colloïdales où les micelles, de plus en plus grosses, sont en équilibre chimique par leur pourtour avec le milieu.

18. Gomme gutte colloïdale obtenue par double décomposition. — J'ai également obtenu une solution colloïdale de gomme gutte par le procédé connu de double décomposition, en faisant agir sur le guttate de potassium de l'acide chlorhydrique étendu, puis en dialysant (exactement de la même façon qu'on prépare une solution colloïdale de silice par action d'un acide sur un silicate, puis par dialyse).

A une solution étendue de ce guttate de potassium on ajoute lentement, et en agitant sans cesse, de l'acide chlorhydrique étendu. La solution reste d'abord très claire tandis que sa couleur change. Puis elle devient de plus en plus louche sans cesser d'être transparente. A la limite de stabilité, on a une véritable solution colloïdale, transparente, fortement opalescente, et qu'un excès d'acide chlorhydrique rassemblerait en un coagulum spongieux tout à fait comparable à un coagulum de ferrocyanure de cuivre, par exemple.

La solution obtenue est dialysée dans un ballon de collodion. De la solution filtre au travers du collodion, colorant l'eau extérieure, qui est sans cesse renouvelée. Au bout d'un temps assez long, variant entre vingt-cinq et trente jours la conductibilité de la solution colloïdale ne varie plus. La composition de cette solution était alors la suivante :

100 grammes de cette solution renferment :

Gomme gutte.....	0 gr. 249
Chlorure de potassium.....	0 gr. 007

La teneur en gomme gutte était donc environ 0,25 % soit 1/400. La conductibilité, qui n'a cessé de varier pendant que la dialyse se poursuivait, était alors environ le huitième de celle de l'eau distillée employée.

19. Cette solution est bien une vraie solution colloïdale. — Il semble bien que la gomme gutte colloïdale préparée de l'une ou de l'autre façon ait toutes les

propriétés physiques et chimiques des solutions colloïdales ordinairement présentées comme typiques. J'ai essayé la précipitation par les électrolytes. Les sels monovalents ont été sans action. Les sels polyvalents ont eu une action d'autant plus forte que leur valence est plus élevée. Pour un même volume de solution, des quantités différentes des différents sels étaient nécessaires. Ces quantités étaient proportionnelles pour chacun des sels aux nombres suivants :

HCl	BaCl ²	So ⁴ Mg	MgCl ²	No ₃ La
3	4	8	6	1

L'ion La⁺⁺⁺ a un pouvoir précipitant plus fort que celui des ions Mg⁺⁺ et Ba⁺⁺, plus fort même que celui des ions H⁺. L'ion Mg⁺⁺ a un pouvoir précipitant plus fort en présence d'ions Cl⁻ qu'en présence d'ions So⁴⁻⁻ qui diminuent son action conformément aux observations de M. J. PERRIN. L'ion H⁺ se place également (conformément toujours aux observations de cet auteur) entre les ions divalents et les trivalents.

20. La même substance peut fonctionner comme cristalloïde ou comme colloïde. — Nous venons de voir qu'une substance peut exister à l'état de suspension sous forme de sphérules vitreuses compactes obtenues par grossissement arithmétique, molécule à molécule, au sein d'une véritable solution ; et que cette même substance peut exister sous forme de micelles spongieuses, infiniment déchiquetées, obtenues par floculation en progression géométrique au sein d'un liquide où les molécules isolées de la substance ne pouvaient subsister libres, étant insolubles. Car la gomme gutte, aussi bien que l'acide oléique, est pratiquement insoluble dans l'eau pure (sur laquelle elle peut former, comme l'acide oléique des pellicules monomoléculaires qui subsistent sans se dissoudre ⁽¹⁾).

Cet exemple montre de façon nette que la distinction entre substances colloïdes et substances cristalloïdes n'est pas absolue ; une même substance peut prendre l'un ou l'autre aspect, et c'est entre les fonctions colloïde et cristalloïde, entre le mode de formation des micelles et celui des particules compactes qu'une distinction absolue est possible et nécessaire.

21. Suspensions et solutions colloïdales. — Le même exemple suffit à faire bien comprendre qu'une différence essentielle sépare les suspensions et les solutions colloïdales, malgré que certaines propriétés soient communes à ces divers systèmes.

Dans une suspension, les particules, poussières obtenues par division mécanique, petits cristaux, sphérules solides ou liquides, peuvent bien former un système stable si certaines forces s'opposent à l'agglutination par cohésion (cohésion qui existe évidemment, puisque la particule compacte subsiste précisément par cohésion). C'est ainsi que les sphérules de gomme gutte en émulsion dans l'eau ne s'agglutinent pas parce qu'elles sont électrisées. Mais rien dans la for-

(¹) A. MARCELIN, Ann. de Phys., 1913.

mation de ces particules compactes et immuables ne rappelle le mode de formation caractéristique des micelles.

A ce propos, il est à présumer que les liqueurs obtenues en pulvérisant par l'arc, dans l'eau, divers métaux (or, platine, etc.), ne sont pas à considérer comme des solutions colloïdales, mais comme des suspensions constituées par des particules très fines.

On pourra au reste « précipiter » des suspensions en diminuant ou supprimant l'électrisation des particules. Ce sera une agglutination en grappes, que l'on peut suivre au microscope dans une émulsion de résine à laquelle on ajoute des sels variés ⁽¹⁾. C'est précisément ce qui se produit quand on acidule même très légèrement une émulsion de gomme gutte ⁽²⁾.

Nous préciserons plus loin quels caractères séparent une telle agglutination de la véritable coagulation colloïdale.

⁽¹⁾ J. PERRIN, Ann. de Physique, 1909, p. 89.

⁽²⁾ Je dois ajouter cependant que vis-à-vis de l'ion divalent Mg^{++} , l'émulsion de gomme gutte est restée insensible alors que la gomme gutte colloïdale coagule facilement.

CHAPITRE III

UN NOUVEAU TYPE DE LIQUIDES FINEMENT HÉTÉROGÈNES

22. Mélanges opalescents de résine, alcool et eau. — Nous venons d'expliquer la différence essentielle qui sépare les solutions colloïdales et les suspensions. Nous allons voir qu'on peut réaliser des liquides opalescents ou troubles que leurs propriétés séparent à la fois des solutions colloïdales et des suspensions, liquides qui forment une catégorie de systèmes finement hétérogènes dont les caractères ne semblent pas avoir été indiqués jusqu'ici.

C'est ce que j'ai d'abord entrevu par les observations suivantes :

J'ai constaté, en ajoutant successivement de petites quantités d'eau à une solution alcoolique de gomme gutte, que chaque fois on voit se former un nuage opaque (certainement fait de sphérules précipitées) qui disparaît quand on le mélange par agitation avec la partie du liquide où l'eau ajoutée n'avait pas pénétré. Mais la liqueur ainsi obtenue, encore transparente, est devenue opalescente, et le devient d'autant plus qu'on a ajouté plus d'eau. Elle cesse brusquement d'être transparente, même après agitation, au delà d'une certaine teneur en eau, et constitue à ce moment une émulsion proprement dite, dans laquelle toute la résine (devenue pratiquement insoluble dans le liquide intergranulaire) est alors précipitée en sphérules.

Si à cette liqueur ainsi devenue opaque on ajoute très peu d'alcool, la transparence reparait et par addition progressive d'alcool on obtient une suite continue de solutions cette fois de moins en moins opalescentes.

D'autre part, une légère élévation de température (il peut suffire de chauffer à la main le tube qui contient la solution) entraîne pour ces solutions louches une clarification dans la partie chauffée ; la solution redevient d'ailleurs progressivement louche si on abandonne le tube à lui-même.

A chaque température on peut représenter ces états opalescents ainsi formés avec de l'alcool, de la gomme gutte et de l'eau.

Si nous portons en abscisses la teneur en gomme gutte pour 100 centimètres

cubes d'alcool, et en ordonnées la quantité d'eau à ajouter jusqu'à précipitation ⁽¹⁾, nous obtenons la courbe suivante (Fig. 5).

Ainsi l'on peut obtenir un domaine d'états troubles, louches ou opalescents, à partir de gomme gutte, d'alcool, et d'eau, la façon dont on mélange ces constituants n'ayant pas d'importance.

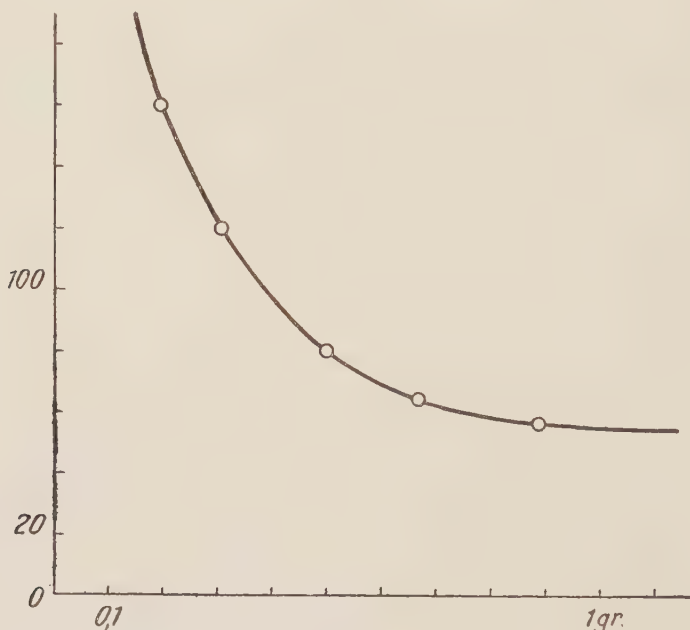


Fig. 5.

Il est presque évident alors que des états semblables peuvent être obtenus avec d'autres résines. C'est ce que j'ai vérifié pour le mastic et la colophane à partir de leurs solutions alcooliques, par addition ménagée d'eau. Et, comme pour la gomme gutte, j'ai limité pour ces résines le domaine des états opalescents, en construisant des courbes de solubilité tout à fait semblables à celles de la gomme gutte.

23. Particules solubles en suspension. — L'opalescence des liquides que nous étudions tient évidemment à ce que ces liquides contiennent un nombre immense de particules microscopiques ou ultramicroscopiques, qui diffusent latéralement la lumière et doivent la polariser.

On vérifie aisément cette polarisation de la façon ordinaire : on examine au

⁽¹⁾ C'est là une représentation classique des états ternaires. Ajoutons que ce qui se précipite n'est pas de la résine rigoureusement pure, mais contient de faibles proportions d'alcool, d'autant moins négligeables que la liqueur est elle-même plus riche en alcool, de manière à constituer dans les solutions très riches en alcool non plus un verre, mais une pâte visqueuse.

travers d'un nicol le trajet dans le liquide d'un pinceau de rayons parallèles, en se plaçant à angle droit de ce pinceau, et l'on constate l'extinction complète de la lumière diffusée pour une certaine orientation du nicol, montrant que cette lumière diffusée est complètement polarisée dans le plan qui passe par le pinceau de rayons et par l'œil.

D'autre part, l'examen direct à l'ultramicroscope (cardioïde Zeiss) montre dans la liqueur de très nombreuses sphérules animées d'un vif mouvement brownien; sphérules qui présentent cette particularité, que nous venons d'indiquer, d'être faites d'une substance qui est moléculairement dissoute en proportion notable dans le liquide ou elles baignent.

Ces liqueurs opalescentes à structure finement hétérogène, avec dispersion de la matière en deux phases solubles l'une dans l'autre, avec développement énorme de la surface de séparation, peuvent, en ce qui regarde ce développement de surface, être rapprochées des solutions colloïdales et des suspensions. Nous comprenons déjà que, strictement parlant, elles n'appartiennent à aucun de ces deux groupes. Ce ne sont pas, en effet, des solutions colloïdales car il ne s'y forme pas de micelles par floculation progressive et grossissement en progression géométrique. Et ce ne sont pas non plus des suspensions car chaque particule ou sphérule ne subsiste pas indéfiniment telle quelle à la façon d'une poussière inerte insoluble qui subsiste sans échanges avec le liquide intergranulaire.

24. Généralité du phénomène. — Les apparences qui viennent d'être décrites ne sont pas particulières aux résines mais ont une grande généralité.

Un caractère de ces mélanges ternaires est que la résine, très soluble dans l'alcool, est insoluble dans l'eau, alors que l'eau et l'alcool sont miscibles en toute proportion. On pouvait se demander si le mélange de trois corps quelconques dont un serait insoluble dans l'un des deux autres (qui seraient miscibles en toute proportion) ne donnerait pas un système analogue d'états opalescents. Il était particulièrement désirable d'avoir pour corps précipitable un corps mieux défini qu'une résine, surtout peut-être il était désirable que les sphérules de la suspension fussent liquides, au lieu d'être visqueuses ou solides comme pour les résines, car on obtient alors bien plus sûrement et rapidement des répartitions d'équilibre.

J'ai d'abord remplacé la résine par l'acide oléique, et constaté que l'on obtient des mélanges ternaires opalescents faits d'acide oléique, d'alcool et d'eau.

Puis j'ai songé aux essences aromatiques, liquides qui sont, comme l'acide oléique et les résines, solubles dans l'alcool et insolubles dans l'eau. J'ai ainsi essayé les mélanges ternaires d'eau et d'alcool avec un grand nombre d'essences aromatiques ⁽¹⁾ et constaté pour tous l'existence d'un domaine continu d'états opalescents réversibles.

Enfin j'ai encore obtenu des états opalescents de même type en remplaçant l'alcool par l'acide acétique.

25. Régénération de sphérules. — J'ai particulièrement étudié les propriétés de ces liqueurs opalescentes dans le cas des mélanges d'anéthol (ou essence d'anis),

(1) Obligeamment prêtées par M^{me} Ramart (Laboratoire de M. Haller).

d'alcool et d'eau. Les plus opalescents de ces mélanges correspondaient à une teneur faible en anéthol. Par exemple, une solution alcoolique à 1 % d'anéthol, étendue de son volume d'eau, donne une solution fortement opalescente, et stable (elle subsiste plusieurs mois sans précipiter).

Comme pour les autres liquides opalescents étudiés, la lumière diffusée latéralement est complètement polarisée. Et l'on voit aisément à l'ultramicroscope les particules qui diffusent la lumière et par là causent l'opalescence.

Ces particules sont des sphérules de tailles très diverses dont certaines au moins dépassent 1μ de diamètre. Je n'ai pu voir se réunir par coalescence deux de ces sphérules liquides, même quand leur mouvement brownien les agite quelque temps au voisinage l'un de l'autre, des chocs fréquents se produisant alors souvent entre les deux sphérules.

Cela s'explique probablement par une répulsion due à l'électrisation des sphérules. Et je me suis en effet assurée que dans un champ électrique ces sphérules se déplacent. Le déplacement a lieu vers l'électrode positive, les sphérules étant donc chargées négativement.

Les apparences qui accompagnent ce transport méritent d'être décrites avec plus de détails. La liqueur opalescente emplit un tube en U dans les deux branches duquel affleurent les électrodes. L'opalescence grandit alors dans la branche positive et diminue dans la branche négative. On laisse passer le champ assez longtemps pour que l'aspect ne change plus (l'électrolyse est négligeable).

On constate (par éclairage à l'arc électrique) que l'opalescence ne disparaît jamais complètement dans la branche négative. De plus, le liquide prélevé dans cette branche et examiné à l'ultramicroscope montre encore de nombreuses sphérules, mais moins éclatantes et s'agitant plus vivement (donc plus petites) que dans le liquide primitif.

Cela étant, si l'on sépare dans un tube à essai le liquide très peu opalescent de la branche négative et qu'on l'abandonne à lui-même, on constate après un ou deux jours qu'il est redevenu assez fortement opalescent : des granules se sont donc formés ou y ont grossi.

Il semble donc qu'à une certaine concentration en anéthol moléculairement dissous correspond un certain régime permanent de gouttelettes en suspension, en sorte qu'il se reforme sans cesse de telles gouttelettes au fur et à mesure qu'on les écarte du milieu. Ainsi, dans la branche positive, la concentration en molécules dissoutes grandit en même temps que celle des sphérules mais un retour incessant s'opère par diffusion des molécules vers la branche négative où il se reforme alors de nouvelles sphérules, et un régime permanent finit par s'établir.

Je suis arrivée à la même conclusion en dialysant au travers d'un filtre de collodion des mélanges opalescents d'anéthol (et aussi d'acide oléique) : les sphérules ne pouvaient franchir le collodion, et de fait la liqueur qui filtre est d'abord claire. Mais bientôt elle se trouble, des sphérules s'y formant donc.

Nous allons pouvoir préciser grâce à une observation nouvelle cette idée d'un équilibre statistique entre les sphérules et le liquide où elles baignent.

26. Equilibre statistique entre sphérules solubles et liquide. — Quand on fait

arriver avec précaution de l'anéthol sous un mélange à parties égales d'alcool et d'eau, ce dernier liquide reste quelque temps optiquement vide jusqu'au voisinage de la surface plane qui sépare les deux phases. Car on peut former dans ce liquide l'image d'un arc électrique sans diffusion latérale importante.

Mais de l'anéthol se dissout moléculairement et diffuse dans ce liquide supérieur qui devient une solution étendue d'anéthol. En même temps elle devient opalescente, comme on le voit en formant de nouveau l'image de l'arc dans la solution qui a été abandonnée quelques heures à elle-même. Cette fois le trajet des rayons est blanchâtre et l'on peut constater que la lumière émise latéralement est complètement polarisée. Et l'examen à l'ultra-microscope de la liqueur à ce moment obtenue révèle la présence de nombreuses sphérules.

Ainsi, loin qu'on puisse admettre que les sphérules marquent une saturation qui serait suivie à la longue de la formation d'une phase précipitée unique, de telles sphérules se forment à partir d'une telle phase dans un liquide laissé en repos.

Comme nous l'avions déjà indiqué pour de grosses sphérules de gomme gutte, la dissolution d'anéthol qui se fait ici le long d'une surface plane s'accompagne d'un réarrangement moléculaire avec précipitation de sphérules ultra-microscopiques. Mais ces grosses sphérules de gomme gutte disparaissaient bientôt, Ici la masse d'anéthol est trop grande, et un équilibre statistique se réalise entre les sphérules, la solution et l'anéthol en excès.

Or, un tel équilibre semble impossible au point de vue thermodynamique comme me l'a fait remarquer M. J. PERRIN.

On se rappelle en effet, comment on montre que deux bulles de savon ou plus généralement deux gouttes liquides de rayon inégal ne peuvent subsister en équilibre si elles sont en relation l'une avec l'autre par l'intermédiaire de leur vapeur ou par tout autre moyen réversible.

On sait qu'alors la plus grosse s'augmente aux dépens de la plus petite, le résultat étant le même que si un petit tube (autre moyen réversible de communication) débouchait par ses deux bouts dans l'intérieur des deux gouttelettes. La surpression étant $2A/R$ dans chaque goutte (A désignant la tension superficielle et R le rayon) est en effet plus grande dans la plus petite gouttelette.

A vrai dire, dans le cas de nos mélanges ternaires, la gouttelette n'est pas faite d'une substance définie et sa composition d'équilibre ainsi que sa tension superficielle peuvent dépendre du rayon. Deux gouttes de tailles différentes pourraient donc être en équilibre si A/R prenait pour ces deux tailles la même valeur.

Mais, en particulier, chacune de nos gouttelettes doit être en équilibre avec la large goutte de courbure nulle que forme l'anéthol situé au fond du flacon, à l'intérieur de laquelle la surpression A/R est forcément nulle, R étant infini ; alors que cette surpression ne peut être nulle pour aucune autre valeur du rayon. La large goutte doit donc s'accroître aux dépens de toute gouttelette. C'est l'inverse qui a eu nécessairement lieu, quand la gouttelette s'est formée et a grossi dans la liqueur en présence de la large goutte.

Aussi l'explication doit être cherchée selon M. J. PERRIN dans les fluctuations de la composition du liquide qui résultent de l'agitation moléculaire, fluctuations qui ne sont pas plus en désaccord que le mouvement brownien avec la thermodynamique.

Supposons l'équilibre de dissolution réalisé entre les deux phases liquides que sépare une surface plane, l'une riche en anéthol, l'autre pauvre en anéthol.

La concentration de l'anéthol dans cette dernière est définie comme une concentration de saturation. Mais il est en contradiction avec le fait de l'agitation moléculaire que cette concentration soit rigoureusement uniforme, et dans chaque petit volume, la concentration effective sera tantôt plus grande et tantôt plus petite que la concentration moyenne qui assurerait la saturation.

De très petites sphérules riches en anéthol pourront donc se former de place en place dans les régions où il y a sursaturation accidentelle. Dès qu'elle sera formée, l'une de ces sphérules aura d'abord à peu près autant de chances pour croître que pour décroître. Elle croîtra ou décroîtra lentement, au reste, car le facteur actif (différence de la concentration réelle avec la concentration moyenne de saturation), reste excessivement faible. Elle grandira pendant un temps fini, si durant ce temps la concentration sur le pourtour est plus souvent supérieure qu'inférieure à la concentration de saturation.

A défaut de calcul précis, on se rend compte qualitativement, que la proportion des sphérules qui dépasseront une taille donnée est d'autant plus petite que cette taille sera plus grande.

Pour les très rares sphérules qui atteindront des dimensions microscopiques, la concentration ne pourra être regardée comme uniforme sur tout le pourtour, et la sphérule s'accroîtrait par certains points, diminuant en d'autres; la tension superficielle maintenant au reste la forme sphérique. Une sphérule assez grosse perdrait ainsi à chaque instant par certains points de son pourtour autant qu'elle gagnera par d'autres points; elle subsistera donc très longtemps sans se modifier notablement et cela correspond bien à la permanence approximative des sphérules visibles.

Il faut bien comprendre que ce ne sont pas les fluctuations elles-mêmes qui rendent le liquide opalescent. Nous pouvons avoir idée de l'importance de ces fluctuations d'après la théorie quantitative de Smoluchowski et d'Einstein. Pour nous borner ici au cas simple où l'un des composants est dilué comme un gaz ordinaire (c'est le cas de nos résines), la fluctuation moyenne, d'autant plus faible que le volume est plus grand, n'est déjà plus que de l'ordre du millième dans un volume qui devient juste perceptible au microscope.

Mais ce qui est remarquable c'est que ces faibles fluctuations suffisent à expliquer la production de sphérules microscopiques quasi permanentes dont la composition diffère beaucoup de celle du liquide, et auxquelles est due l'opalescence observée.

Si cette théorie est fondée, la généralité du phénomène sera extrême, et l'opalescence pourra être décelée pour un nombre immense de mélanges dont les composants sont optiquement vides. C'est bien ce qui semble être le cas, mais l'opalescence est généralement trop faible pour être perçue à la lumière ordinaire, ce qui fait comprendre qu'un phénomène si fréquent ait pu passer inaperçu.

On peut se demander quelles conditions favoriseront ce genre d'opalescence. Nous pouvons dès maintenant supposer qu'on devra faire intervenir non seulement l'importance des fluctuations mais aussi la plus ou moins grande lenteur avec la-

quelle disparaît une inégalité de concentration une fois réalisée. La masse des molécules, et la viscosité du milieu, influenceront sur cette lenteur. Interviendront aussi les constantes des vitesses de dissolution ou de grossissement des sphérules. Il est enfin évident qu'une forte différence optique entre les sphérules et le milieu rendra l'opalescence plus nette.

27. Généralité de l'opalescence. — Les états dispersés dont on vient d'esquisser la théorie doivent avoir une extrême généralité si cette théorie est fondée.

Je me bornerai dans ce sens à donner l'exemple des mélanges binaires de sulfure de carbone et d'alcool ⁽¹⁾ pour lesquels on peut, en lumière intense, déceler des états stables certainement opalescents. Superposant avec précaution du sulfure de carbone et de l'alcool, tous deux alors à peu près optiquement vides, et agitant, puis laissant reposer, on retrouve deux phases réciproquement saturées et bien claires, mais franchement opalescentes, comme le montre la lumière de l'arc. L'expérience est très nette et se ferait aisément à un cours.

On peut aussi ne pas agiter et laisser diffuser l'un dans l'autre le sulfure de carbone et l'alcool, comme nous avons laissé diffuser l'anéthol dans l'eau alcoolisée. Graduellement, et à partir de la surface de séparation, les deux phases deviennent opalescentes à l'arc électrique, c'est-à-dire deviennent hétérogènes.

Mais les sphérules doivent être ici extrêmement petites car je n'ai pu les observer à l'ultra-microscope.

J'ai observé des apparences analogues avec divers autres mélanges.

On voit en résumé, que les observations qui précèdent démontrent l'existence d'une catégorie nouvelle de liquides opalescents, probablement par suite de fluctuations de composition, dues comme le mouvement brownien à l'agitation moléculaire.

Opalescence critique. — On sait depuis longtemps que près d'un *point critique* un fluide présente toujours une forte opalescence, parfaitement stable. La théorie de cette *opalescence critique* donnée par Smoluchowski, se fonde sur ce que en un point critique, la compressibilité devient infinie, de sorte qu'une surpression locale très petite (comme le mouvement brownien en signale dans les volumes déjà à notre échelle) entraîne une condensation notable. Ainsi, la fluctuation moyenne devient importante dans des volumes résolubles au microscope. Cette théorie se généralise au point critique des mélanges, où la « compressibilité osmotique » devient infinie.

Par là s'explique la formation d'essaims moléculaires analogues à des essaims d'abeille et à contour flou (des contours nets impliqueraient une tension superficielle finie alors que, au contraire, cette tension s'annule s'annule entre deux phases qui s'approchent d'un état critique). Mais dès qu'on s'écarte du point critique et qu'une tension superficielle peut apparaître, des sphérules à pourtour net se produisent probablement.

Ceci nous fait comprendre que *le domaine des états opalescents dus aux fluctuations admet comme cas limites singuliers les opalescences critiques.*

(1) J'avais d'abord étudié le mélange ternaire sulfure de carbone, eau et alcool qui m'avait donné comme les autres mélanges ternaires des états opalescents.

CHAPITRE IV

LA COAGULATION

28. Rôle de la charge électrique des micelles. — Tout le monde sait que la coagulation qui rassemble en flocons ou en caillots la matière d'une solution colloïdale est un des caractères les plus importants de ces solutions.

Si nous savons, en général, au moins pour les colloïdes de synthèse, quelles causes déterminent la coagulation, le mécanisme de cette coagulation nous échappe bien souvent. Cependant, on ne se rappelle pas toujours assez que la dissémination des micelles dans une solution colloïdale résulte d'un équilibre entre les forces agglutinantes qui ont déterminé la floculation et les forces désagrégeantes qui ont arrêté cette floculation, et que la coagulation correspond à une rupture de cet équilibre.

Si nous pouvions suivre avec un microscope assez grossissant le phénomène de la coagulation, nous verrions des micelles se souder quand elles arrivent au contact. Ces micelles ne sont pas forcément identiques à celles qui existaient dans la solution avant l'intervention du facteur coagulant ; leur périphérie au moins peut être devenue très différente (par exemple ce pourra être comme nous allons le comprendre par l'intermédiaire d'ions divalents Ba^{++} que se souderont les valences libres des micelles de ferrocyanure de cuivre).

Quelle que soit la cause qui détermine la coagulation, cette cause doit agir en diminuant l'importance des facteurs désagrégeants, et la façon dont varient ces facteurs avec les conditions d'équilibre peut nous aider à comprendre le mécanisme de la coagulation.

Pour un groupe important de colloïdes, le facteur désagrégeant prépondérant est l'électrisation ou « l'ionisation » de la micelle. Ce sont ceux pour lesquels la coagulation se fait par addition de petites quantités d'électrolytes. Ces colloïdes sont souvent appelés « colloïdes instables » suivant une expression que l'on sait être incorrecte mais qui a seulement pour but de rappeler cette facile coagulation.

Quand, à l'un de ces colloïdes, on ajoute un électrolyte approprié, l'équilibre de la solution est rompu au profit des forces agglutinantes (cohésion ou combinai-

son chimique) : les micelles que leur mouvement brownien amène en présence peuvent se souder et forment des amas qui bientôt se réunissent en un coagulum spongieux, abandonnant la solution qui surnage.

L'addition d'électrolyte, c'est-à-dire l'introduction d'ions, modifie le liquide intermicellaire et il est raisonnable de penser que l'atmosphère ionique extérieure de la micelle change elle aussi.

HARDY, le premier, a montré que le phénomène de la coagulation était lié à « l'électrisation » des micelles. Il pensait alors que la coagulation se produit lorsque les micelles sont complètement déchargées. Nous verrons que cela n'est pas nécessaire et même que, dans certains cas la surface infiniment plissée du coagulum conserve une charge notable.

Ce qui intervient dans un sel déterminé pour coaguler le colloïde ce sont les ions de signe opposé à celui du colloïde ; ces ions agissent d'autant plus que leur valence est plus élevée (SCHULTZE et HARDY) exception faite pour les ions H^+ ou OH^- dont l'action est importante bien qu'ils soient monovalents (J. PERRIN).

Il serait intéressant de suivre les altérations progressives de la micelle, qui accompagnent l'addition croissante d'électrolyte. On pourra en avoir idée en suivant au microscope le transport électrique des micelles dans les milieux successifs différents. Mais cette observation microscopique présentera des difficultés : les particules sont parfois trop peu visibles ; de plus, quelle que soit l'épaisseur de la cuve employée, l'osmose électrique et le reflux qui en résulte donnent à la vitesse apparente des valeurs très variables selon la profondeur, en général très différentes de la vitesse vraie qui en est la moyenne⁽¹⁾.

D'autre part, il est nécessaire, pour que cette observation puisse se faire, que le milieu soit dilué, et nous ne sommes pas sûrs que les conditions différentes dans lesquelles se trouve alors la micelle isolée ne la modifient pas.

Sous ces réserves, la recherche sera possible et sera d'ailleurs l'extension naturelle des recherches de M. AUDUBERT⁽²⁾ sur la mobilité de sphérules de résine en présence d'électrolytes.

29. Osmose électrique au travers du coagulum. — S'il est difficile de discuter, d'après leur transport, la variation progressive de l'électrisation des micelles, nous pouvons nous rendre compte de cette électrisation au moment de la coagulation en étudiant l'électrisation du coagulum. Cette étude est rendue particulièrement facile par l'observation de l'osmose électrique au travers de ce coagulum, qui est ainsi utilisé tel qu'il se forme et qu'on peut étudier soit dans le liquide même de précipitation, soit (avec altération éventuelle) dans tout autre milieu.

L'expérience montre en effet que l'osmose électrique se produit au travers du coagulum. La couche électrique qui revêt ses replis se déplace sous l'action du

⁽¹⁾ ELLIS, Zeit. f. Physik. Chem., LXXVIII ; DEFOS DU RAU, Ann. de Phys. et Chimie, 1913.

⁽²⁾ AUDUBERT, Thèse ; Annales de Phys., 1922.

champ électrique dans un sens déterminé et le débit est d'autant plus grand que la charge est plus grande.

J'ai par cette méthode étudié l'électrisation de certains colloïdes coagulés :

- a) l'hydroxyde ferrique, colloïde positif ;
- b) le sulfure d'arsenic, colloïde négatif ;
- c) le ferrocyanure ferrique, colloïde négatif ;
- d) le ferrocyanure de cuivre, colloïde négatif.

Et j'ai cherché à comprendre par les conditions où la précipitation se faisait le mécanisme de la coagulation.

a) *Hydroxyde ferrique*. — Une solution colloïdale d'hydroxyde ferrique (fer dialysé) a été précipitée par la plus petite quantité possible d'ammoniaque. Le précipité obtenu, recueilli sur une essoreuse, a constitué le diaphragme.

J'ai observé l'osmose électrique au travers de ce coagulum dans un milieu qui était pratiquement de l'eau distillée, puis en milieu très alcalin (N/50). J'ai vu ainsi que l'hydroxyde ferrique, colloïde positif, reste électrisé positivement après précipitation, et même en présence d'un milieu fortement alcalin, comme le montre le tableau V :

TABLEAU V

Nature du milieu	Signe de la paroi	Osmose par minute
Eau distillée	+	37
+ OH ⁻ $\frac{N}{50}$	+	30

b) *Sulfure d'arsenic*. — J'ai préparé, comme on fait d'ordinaire, le sulfure d'arsenic colloïdal à partir d'une solution aqueuse d'anhydride arsénieux traitée par l'hydrogène sulfuré dont l'excès a été chassé par un courant d'hydrogène.

Le sulfure d'arsenic, colloïde négatif, précipite par l'acide chlorhydrique et par tous les sels à radicaux polyvalents positifs. La précipitation a été faite par l'acide chlorhydrique et l'électrisation du coagulum a été étudiée en milieu acide et dans l'eau distillée :

TABLEAU VI

Nature du diaphragme	Nature du milieu	Signe de la paroi	Osmose par minute
Sulfure d'arsenic	eau distillée	—	250
	+ H ⁺ $\frac{N}{100}$	—	71
	+ H ⁺ $\frac{N}{50}$	—	69

Le sulfure d'arsenic, négatif, reste donc négatif après précipitation par HCl et même en présence d'un milieu fortement acide. On remarquera la grandeur anormale de la charge dans l'eau distillée.

c) *Ferrocyanure ferrique*. — Le ferrocyanure ferrique a été préparé à partir de ferrocyanure de potassium et de perchlorure de fer, suivant le procédé employé par J. DUCLAUX ⁽¹⁾.

Ce ferrocyanure ferrique, colloïde négatif, a été précipité par un excès de perchlorure de fer. L'observation de l'osmose au travers du coagulum montre que ce ferrocyanure reste chargé négativement après précipitation, et en présence d'un milieu faiblement acide.

TABLEAU VII

Nature du diaphragme	Nature du milieu	Signe de la paroi	Osmose par minute
Ferrocyanure ferrique	$\left\{ \begin{array}{l} \text{eau distillée} \\ + \text{HCl } \frac{N}{1000} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} - \\ - \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 100 \\ 36 \end{array} \right.$

d) *Ferrocyanure de cuivre*. — J'insisterai davantage sur l'osmose au travers du ferrocyanure de cuivre, qui m'a donné certains résultats anormaux. Ce ferrocyanure était préparé par le procédé de J. DUCLAUX comme le ferrocyanure ferrique, à partir du ferrocyanure de potassium et de sulfate de cuivre ⁽²⁾.

J'ai précipité par du sulfate de cuivre étendu la solution colloïdale obtenue puis j'ai cherché à manifester l'électrisation du coagulum dans le milieu où il s'était formé. C'est alors que j'ai observé une osmose anormale qui peut-être fait apparaître ces valences libres intérieures aux micelles dont j'ai parlé plus haut (§ 14 et Fig. 3).

Le ferrocyanure se révélait comme chargé négativement d'après le signe de l'osmose. Mais cette osmose d'abord faible devenait de plus en plus importante à mesure que le courant passait, comme si les micelles spongieuses et plissées qui sont agglomérées dans le coagulum se déployaient progressivement, ouvrant à l'osmose de nouveaux canaux sinueux. On remarquera l'importance de l'osmose maximum.

	Osmose par minute
Au début du passage du courant.....	5
Au bout de quelques minutes.....	40
Après une heure (et au-delà).....	300

L'accroissement anormal de l'osmose devenait au reste beaucoup plus rapide quant au lieu de faire passer le courant toujours dans un même sens, on en renversait fréquemment le sens. Quelques minutes pouvaient alors suffire à obtenir le débit maximum.

J'ai aussi recherché ce que deviendrait l'osmose au travers du coagulum en présence d'ions OH^- et d'ions H^+ , et si dans ces milieux l'osmose anormale subsisterait.

⁽¹⁾ J. DUCLAUX, *Les Colloïdes*, p. 21.

⁽²⁾ J. DUCLAUX, *Les Colloïdes*, p. 21.

J'ai d'abord recommencé l'expérience précédente en tassant par centrifugation le coagulum dans le liquide de précipitation (qui est de l'eau presque pure) et j'ai retrouvé sans y insister cette fois l'osmose anormale. Puis j'ai, tassant également le coagulum par centrifugation, étudié l'osmose en liqueur alcaline et en liqueur acide. Conformément à la règle générale, le potentiel de la surface du diaphragme diminue en milieu alcalin, augmente en milieu acide. Mais le passage prolongé du courant n'accélère plus l'osmose, ce qui reste à comprendre.

Le ferrocyanure de cuivre, colloïde négatif, reste donc négatif après coagulation soit dans l'eau pure (avec osmose anormale) soit en milieu faiblement alcalin ou même faiblement acide.

TABLEAU VIII

Nature du milieu	Signe de la paroi	Osmose par minute
$\text{OH}^- \frac{N}{1000}$	—	18
Eau distillée.....	—	osmose anormale
$\text{H}^+ \frac{N}{1000}$	—	12

Ainsi pour les colloïdes étudiés, la coagulation se produit toujours avant que les micelles soient complètement déchargées.

J'ai cherché à obtenir un renversement dans le signe de l'électrisation des coagulums par addition d'acide ou d'alcali.

En fait, comme on l'a déjà vu sur les tableaux V et VI, j'ai bien pu diminuer la valeur absolue du potentiel mais je n'ai pu changer le signe de ce potentiel, ni pour l'hydroxyde ferrique, qui reste chargé positivement dans un milieu fortement alcalin, ni pour le sulfure d'arsenic qui conserve une charge négative notable, même dans un milieu fortement acide.

J'ai d'autre part pu obtenir un renversement dans le signe de la charge des coagulums de ferrocyanure ferrique et de ferrocyanure de cuivre (Tableau IX). Mais l'électrisation ainsi renversée reste faible et l'on conçoit qu'elle ne suffise pas à remettre le colloïde en suspension. L'affaiblissement de la charge et le renversement de son signe peuvent aisément s'expliquer d'après les règles que nous avons données :

TABLEAU IX

Nature du diaphragme	Nature du milieu	Signe de la paroi	Osmose par minute
Ferrocyanure de cuivre.....	eau distillée	—	osmose anormale
	$+ \text{H}^+ \frac{N}{1000}$	—	12
	$+ \text{H}^+ \frac{N}{500}$	—	0
	$+ \text{H}^+ \frac{N}{100}$	+	11
Ferrocyanure ferrique.....	eau distillée	—	100
	$+ \text{H}^+ \frac{N}{1000}$	—	36
	$+ \text{H}^+ \frac{N}{100}$	+	55

Même si la surface infiniment plissée du coagulum est imparfaitement comparable à une paroi continue, les lois générales d'électrisation par H^+ et OH^- pourront déjà jouer, comme nous l'avons dit (14). Et d'autre part, ces mêmes ions pourront être fixés sur des valences opposées libres de la surface (avec alors rétrogradation de l'ionisation superficielle).

Par exemple, en milieu alcalin, les ions OH^- viendraient charger négativement les parties neutres de cette paroi comme il a été expliqué, et de plus pourraient se fixer sur certaines valences positives libres, si l'ionisation superficielle en donne (hydroxyde ferrique), d'où l'abaissement observé du potentiel. De même, en milieu acide, les ions H^+ viendraient charger positivement les parties neutres, et éventuellement, neutraliser des valences négatives libres dues à de l'ionisation superficielle ; un renversement pouvant se produire pour une concentration déterminée, qui dépendrait du nombre de valences libres le long du coagulum.

Il reste à comprendre pourquoi l'osmose anormale ne se produit pas en milieu acide ou basique, mais seulement dans l'eau pure.

30. Analyse de divers mécanismes de coagulation. — Les exemples précédents suffisent à faire comprendre que la coagulation peut se faire selon des processus différents, impliquant diminution, mais non annulation, dans la charge électrique décelable par osmose ou cataphorèse.

Pour les ferrocyanure de fer ou de cuivre coagulés par les ions polyvalents Fe^{+++} ou Cu^{++} , le mécanisme serait le même : nous avons expliqué (n° 14) que des valences négatives encore libres de l'ion $FeCy_6^{-----}$ sont distribuées sur la périphérie de chaque micelle de l'une de ces solutions colloïdales. Par addition de sulfate de cuivre (ou de perchlorure de fer) des ions polyvalents positifs libres sont introduits dans le liquide intermicellaire. Tel de ces ions, après avoir saisi par une de ses valences positives l'une des valences négatives libres $FeCy_6^{-----}$ d'une micelle pourra saisir ensuite par une autre de ses valences positives, une valence négative d'une autre micelle passant au voisinage de la première. D'autres soudures analogues pourront évidemment se réaliser entre les deux micelles ainsi approchées et désormais agglomérées l'une à l'autre ; cela n'exigeant pas que toutes les valences négatives issues de la périphérie de la micelle unique ainsi formée soient saturées.

La floculation se poursuivra ainsi, avec formation de micelles de plus en plus grosses, jusqu'à épuisement des ions polyvalents introduits dans la liqueur. Si l'on opère avec précaution, on aura simplement obtenu une solution colloïdale à micelles plus grosses, sans atteindre la coagulation.

Mais, à mesure que des micelles se soudent, l'importance relative du pourtour périphérique par rapport à la masse totale décroît, en sorte qu'un même nombre par rapport d'ions cohèreront des masses croissantes de colloïde. Au delà d'une certaine proportion de la masse saline ajoutée à la liqueur primitive (proportion d'ailleurs variable selon la façon dont l'introduction aura lieu), la réunion en une micelle unique énorme sera faite ⁽¹⁾. Quand on ajoute le réactif goutte à goutte, c'est-à-dire par

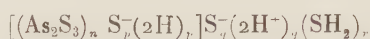
(1) Même si la pesanteur n'intervenait pas pour sédimenter les micelles,

quantités égales, la coagulation apparaîtra de façon discontinue pour la goutte qui aura fait dépasser cette proportion critique.

Le mécanisme de coagulation serait probablement le même pour le sulfure d'arsenic coagulé par addition d'un cation polyvalent ⁽¹⁾.

Mais il est différent pour le sulfure d'arsenic précipité par un acide ou pour l'hydroxyde ferrique précipité par une base. Ici, l'ion monovalent H^+ ou OH^- ajouté ne peut servir de lien entre deux micelles. Discutons chacun des deux cas

Chaque micelle de la solution colloïdale de sulfure d'arsenic peut être représentée par une formule telle que



où l'on a mis entre crochets celles des valences libres de soufre qui peuvent être regardées comme intérieures à l'éponge (ainsi qu'il est indiqué au § 14) et hors des crochets les valences libres qui jaillissent de la « périphérie » de cette éponge, éponge qui fonctionne ainsi comme une paroi acide superficiellement dissociée (et incomplètement dissociée).

L'addition d'ions H^+ fait rétrograder cette dissociation superficielle, diminuant la charge totale. Ceci augmente la chance pour que des parties *neutres* de deux micelles viennent au contact. Alors, les forces ordinaires de cohésion peuvent jouer et une floculation se produire.

L'explication sera de même genre pour l'hydroxyde ferrique : l'addition d'ions OH^- produira en quantité croissante, sur la périphérie, des molécules neutres $Fe(OH)_3$ avec diminution correspondante dans la charge de la micelle. En même temps, au surplus, des ions OH^- peuvent charger selon le mécanisme général (§ 6) les parties restées ou devenues neutres de la micelle.

La coagulation se ferait selon un mécanisme analogue, faisant intervenir les deux causes qui viennent d'être rappelées, pour du ferrocyanure de cuivre précipité par l'acide chlorhydrique : ici nous avons vu que cette double action peut aller jusqu'au renversement de son signe.

31. Compréhension du mécanisme de la coagulation. — Nous voyons donc s'étendre, par les exemples étudiés, la notion du point isoélectrique de Hardy. Il n'est pas nécessaire, comme nous venons de le voir, que les micelles soient complètement déchargées pour que la coagulation se produise, et celle-ci se produit même parfois en présence d'une charge notable de ces micelles.

Dans le cas où la dissémination des micelles est due à la présence de valences libres non saturées, nous comprenons comment l'introduction d'ions opposés polyvalents permettra la soudure de micelles voisines et comment la coagulation pourra se produire avant que toutes les valences libres soient saturées.

(1) Car ce sulfure est de formule brute $(As_2S_3)_n(H_2S)_p$ ce qui correspond à des valences négatives libres de soufre, sortant de la périphérie de la micelle et neutralisées par des ions H^+ placés en regard.

Dans le cas où d'autres causes interviennent nous comprenons qu'il ne soit pas nécessaire que l'un des deux facteurs antagonistes, forces désagrégeantes ou forces agglutinantes, s'annule pour que l'autre l'emporte.

A chaque diminution du facteur désagrégeant correspondront des chances plus grandes de soudure entre deux micelles. La taille des micelles ira ainsi en croissant tandis que la stabilité de la solution diminuera. La dimension moyenne des micelles d'une solution colloïdale pourrait ainsi nous renseigner sur le degré de stabilité de la solution ou mieux sur son degré d'éloignement de la coagulation.

CHAPITRE V

ENTRAÎNEMENT DU LIQUIDE INTERGRANULAIRE PAR LES MICELLES OU LES IONS DANS UN CHAMP ÉLECTRIQUE

32. Revêtement de parois par des micelles. — Nous venons de voir, sur les colloïdes « instables » étudiés, que, par addition d'électrolytes amenant la coagulation, la valeur absolue de la charge micellaire devient faible quel que soit alors son signe. En ce qui regarde les colloïdes « stables », on doit au contraire penser que la charge micellaire reste notable même en présence de quantités notables d'électrolyte ; soit que cette charge reste en effet notable en conservant son signe, soit qu'elle se renverse et redevienne aussitôt considérable avec un signe opposé.

Dans ce dernier ordre d'idées, on sait en effet qu'on est arrivé à renverser le signe de certains colloïdes « stables » positifs en milieu acide, ces colloïdes deviennent négatifs en milieu alcalin. C'est ce qui a été montré pour l'albumine (Hardy) et pour la gélatine (étudiée par osmose électrique au travers d'un diaphragme de gelée à 5 % de gélatine) (J. PERRIN).

J'avais tâché de reprendre, en les généralisant si possible, ces observations. Comme je ne voyais pas de moyen général d'avoir ces colloïdes sous une forme commode pour en constituer un diaphragme, je me suis rappelé la possibilité de protéger des solutions colloïdales (ou des suspensions) « instables » contre la coagulation par des solutions colloïdales « stables » (ce qui implique enrobage des micelles ou des grains des premières par les micelles des secondes).

De façon générale diverses parois pourront se revêtir, se « teindre », avec les micelles qu'on veut étudier. Et l'osmose électrique, observée au travers d'un diaphragme fait d'une paroi ainsi teinte, renseignera sur l'électrisation de ces micelles.

J'ai d'abord cherché si l'albumine enrobait les sphérules de mastic ; pour cela, j'ai délayé les sphérules dans de l'eau albuminée au millième, j'en ai fait de la façon ordinaire un diaphragme baignant dans de l'eau albuminée, neutre, acide ou alcaline et j'ai obtenu les résultats suivants (tableau X).

TABLEAU X

Nature du milieu	Signe de la paroi	Osmose par minute
Eau albuminée.....		
+ OH ⁻ $\frac{N}{1000}$	—	85
+ H ⁺ $\frac{N}{1000}$	+	40

On voit qu'il y a renversement, ce qui n'a pas lieu pour le mastic nu (n° 9) : la paroi de mastic se revêt donc d'albumine.

Mais, en voulant retrouver par ce procédé le résultat déjà obtenu pour la gélatine, j'ai été conduite à constater un fait nouveau.

33. Entraînement du liquide par les micelles dans un champ électrique. — Supposant que la gélatine enroberait les grains de mastic, je m'attendais à retrouver le renversement déjà établi : négatifs en milieu alcalin, les grains supposés enrobés devraient être positifs en milieu acide.

Si d'autre part, il n'y avait pas enrobement, je devais m'attendre à retrouver les résultats précédemment indiqués avec le mastic nu. Or, le résultat se montra entièrement imprévu : je constatai que, en effet (tableau XI) :

1° L'osmose se faisait toujours dans le même sens au lieu de se renverser comme elle fait pour un diaphragme de gélatine ; cela n'est pas favorable à l'hypothèse de l'enrobement, et en effet j'ai constaté que la précipitation d'une suspension de mastic par un sel se faisait en l'absence comme en la présence de gélatine au millième. Il n'y a donc certainement pas enrobement, et la paroi du diaphragme reste négative ;

2° D'autre part, cette osmose diminuait en présence d'ions OH⁻ et augmentait en présence d'ions H⁺ ; ce qui serait à la fois en contradiction avec les règles de l'électrisation déjà connues et avec les résultats expérimentaux précédemment obtenus avec le mastic nu.

TABLEAU XI

Diaphragme de mastic dans gélatine à $\frac{1}{1000}$

Nature du milieu	Signe de la paroi	Osmose par minute
Gélatine $\frac{1}{1000}$	—	66
+ H ⁺ $\frac{N}{1000}$	—	100
+ OH ⁻ $\frac{N}{1000}$	—	37

TABLEAU XI bis

Diaphragme de mastic nu

Nature du milieu	Signe de la paroi	Osmose par minute
Eau distillée	—	65
+ H ⁺ $\frac{N}{1000}$	—	60
+ OH ⁻ $\frac{N}{1000}$	—	100

Il y a donc un fait nouveau à expliquer. Nous devons pour le comprendre porter notre attention sur les micelles de gélatine qui fourmillent dans le liquide

où baigne le diaphragme de mastic. Ces micelles de gélatine, nous le savons, prennent une charge positive en milieu acide, négative en milieu alcalin. On pouvait donc envisager une influence possible de ces grains de gélatine.

On pouvait penser que ces grains de gélatine, grâce au mouvement dû à leur charge (et comme les dents d'un râteau peuvent entraîner du gravier) entraînent ou poussent du liquide dans le sens de leur déplacement, ce débit devant s'ajouter algébriquement à celui qu'on s'attendait à trouver seul, dans l'osmose électrique produite au travers du diaphragme constitué par le mastic.

En effet, les résultats obtenus s'interprètent aisément par cette hypothèse de « micelles motrices ».

Dans le milieu H^+ millième normal le débit est augmenté parce qu'à l'osmose correspondant au mastic (qui à elle seule donne 60 pour débit) vient s'ajouter l'action motrice des micelles de gélatine (positives) qui porte le débit à la valeur 100 observée (Tableau XI).

Dans le milieu OH^- millième normal ces micelles « motrices » chargées négativement, agissent en sens inverse de l'osmose qu'elles ralentissent par conséquent et font passer de 100 à 37 (même tableau).

Si cette hypothèse est fondée, toute cause qui supprimera les micelles « motrices » supprimera en même temps les anomalies trouvées.

Je lavai alors longuement le diaphragme de mastic de façon à le débarrasser des micelles de gélatine qu'il pouvait contenir. Je retrouvai des nombres qui étaient sensiblement ceux trouvés pour le mastic qui n'avait pas été en contact de la gélatine (Tableaux XII et XII bis).

TABLEAU XII

Diaphragme de mastic dans gélatine à $\frac{1}{1000}$

Nature du milieu	Signe de la paroi	Osmose par minute
Gélatine $\frac{1}{1000}$	—	65
+ H^+ $\frac{N}{1000}$	—	100
+ OH^- $\frac{N}{1000}$	—	37

TABLEAU XII bis

Même diaphragme débarrassé de gélatine

Nature du milieu	Signe de la paroi	Osmose par minute
Eau distillée	—	66
+ H^+ $\frac{N}{1000}$	—	55
+ OH^- $\frac{N}{1000}$	—	88

J'ai voulu également, pour éprouver dans des conditions différentes la même hypothèse, essayer l'action d'un sel divalent positif en présence d'ions opposés OH^- , sur le diaphragme imprégné d'eau gélatinée et sur le diaphragme lavé. J'obtins en employant comme sel le chlorure de magnésium les résultats des tableaux XIII et XIII bis.

Ce résultat paraît encore justifier l'hypothèse de « micelles motrices » à la condition de tenir compte de ce que nous savons déjà sur le mordantage d'ions polyvalents sur une paroi chargée (§ 3 et § 6).

TABLEAU XIII

Diaphragme de mastic dans gélatine à $\frac{1}{1000}$

Nature du milieu	Signe de la paroi	Osmose par minute
Gélatine $\frac{1}{1000}$	—	
+ OH ⁻ $\frac{N}{1000}$	—	37
+ OH ⁻ $\frac{N}{1000}$ + Mg ⁺⁺ $\frac{N}{1000}$	—	83

TABLEAU XIII bis

Même diaphragme débarrassé de gélatine

Nature du milieu	Signe de la paroi	Osmose par minute
Eau distillée	—	
+ OH ⁻ $\frac{N}{1000}$	—	88
+ OH ⁻ $\frac{N}{1000}$ + Mg ⁺⁺ $\frac{N}{1000}$	—	55

En effet, l'ion divalent Mg⁺⁺ diminue la charge négative de la paroi de mastic en agissant :

1° Sur les parties dissociées de la paroi, mordancé par la paroi elle-même ;

2° Sur les parties de la paroi non dissociées et chargées par OH⁻, mordancé par ces ions OH⁻, d'où une double cause de diminution de la charge de la paroi de mastic donc du débit (tableau XIII bis) qui passe de 88 à 55.

Mais cet ion Mg⁺⁺ agit aussi sur la charge également négative des micelles de gélatine, c'est-à-dire sur le débit antagoniste, dû au déplacement de ces micelles dans le champ.

Si Mg⁺⁺ diminuait seulement cette charge négative, le débit observé devrait être inférieur à 55. Or, le débit est augmenté et passe de 55 à 88 ; du liquide est donc entraîné dans le sens du champ par les micelles de gélatine, devenues donc positives.

Ce résultat se comprend si on suppose que Mg⁺⁺ en présence de OH⁻ charge positivement les micelles de gélatine, renversement qui peut se produire grâce au mordancage de Mg⁺⁺ par OH⁻ (un tel renversement, général pour les ions trivalents, se produit quelquefois pour les bivalents).

Il était désirable de changer de paroi. J'ai alors constitué un diaphragme avec des paillettes de chlorure de chrome, anhydre, insoluble, et étudié l'osmose au travers de ce diaphragme, en l'absence et en la présence de micelles de gélatine.

Nous savons que la paroi de chlorure de chrome se charge positivement en milieu acide, négativement en milieu alcalin. J'ai constaté (tableau XIV) que l'osmose était diminuée en présence de micelles de gélatine qui, chargées elles-mêmes négativement, entraînaient donc du liquide dans le sens de leur déplacement, inverse de celui du déplacement de l'eau positive.

TABLEAU XIV

Diaphragme de chlorure de chrome

Nature du milieu	Signe de la paroi	Osmose par minute
OH ⁻ $\frac{N}{1000}$	—	150
+ gélatine $\frac{1}{1000}$	—	80
+ gélatine $\frac{1}{500}$	—	0
OH ⁻ $\frac{N}{100}$ + gélatine $\frac{1}{500}$	—	62

On retrouve donc avec un diaphragme de chlorure de chrome l'entraînement du liquide par les micelles de gélatine.

Le phénomène ici établi ne pouvait guère être prévu *a priori* ; si en effet, une micelle est positive, par exemple, des ions négatifs en quantité équivalente se trouvent nécessairement dans le voisinage immédiat. Si donc la micelle positive est déplacée dans un certain sens par le champ électrique, les ions négatifs correspondants sont déplacés dans le sens inverse. Les faits précédents montrent que, pourtant, les micelles poussent ou entraînent plus de liquide que ne font les ions du signe opposé dans le sens inverse.

J'observerai à ce sujet, sans pouvoir préciser davantage, que le champ agit constamment sur la même micelle alors que les ions qui entourent la micelle et sur lesquels il agit se renouvellent continuellement.

34. Extension aux gros ions. — Il est difficile alors de ne pas se demander si des ions proprement dits suffisamment gros ne peuvent pas, comme des micelles, entraîner plus de liquide que les ions légers du signe opposé n'en peuvent pousser dans le sens inverse. Or il y a des chances pour que les ions « gros » soient ceux dont la mobilité est faible.

C'est pourquoi j'ai d'abord étudié l'ion CH_3CO_2^- (mobilité 35) des acétates. Le diaphragme était constitué par du chlorure de chrome. J'étudiai l'osmose en milieu basique de concentration en ion OH^- connue puis en milieu de même richesse en ion OH^- et contenant des ions CH_3CO_2^- .

Je constatai ainsi (tableau XV) que le débit était considérablement ralenti en présence d'acétate comme si la charge de la paroi était diminuée.

TABLEAU XV

Nature du milieu	Signe de la paroi	Osmose par minute
$\text{OH}^- \frac{N}{1000}$	—	120
$\text{OH}^- \frac{N}{1000} + \text{CH}_3\text{CO}_2^- \frac{N}{1000}$	—	60

En fait, l'explication qui vient d'être donnée pour un entraînement par les micelles s'applique facilement : la première mesure donne le débit 120 pour l'osmose due à la charge négative de la paroi ; après addition d'acétate, au débit par osmose s'ajoute algébriquement l'entraînement en sens contraire du liquide par les gros ions négatifs CH_3CO_2^- le débit total étant ainsi réduit à 60. Le ralentissement du débit s'expliquerait donc, comme pour les micelles de gélatine, par une action « motrice » des ions acétate.

Dans le cas précédemment étudié, mastic plus gélatine, nous savions avec certitude que les micelles de gélatine ne se collaient pas contre la paroi (il n'y avait pas enrobement). On peut ici se demander si les ions CH_3CO_2^- ne se collent pas sur la

paroi, mais ils ne pourraient alors, semble-t-il, qu'en augmenter la charge négative et par suite accélérer le débit.

Il paraît donc difficile d'éviter la notion d'un entraînement par l'ion CH_3CO_2^- .

Du même coup, mais sans doute avec des actions beaucoup plus faibles, nous devons supposer que n'importe quelle sorte d'ions même « rapides » chasse un peu de liquide devant elle.

J'ai cherché à retrouver cette action « motrice » avec d'autres ions, de mobilité et de complexité différentes.

Avec un diaphragme de chlorure de chrome, j'ai ainsi essayé successivement l'action des anions des sels suivants, (anions qui ont pour caractères communs d'être lents, et de donner des acides faibles).

Formiate de potassium.

Acétate de sodium.

Butyrate de potassium.

Propionate de sodium.

Naphtalène sulfonate de sodium.

Après chaque expérience, la paroi était longuement lavée, jusqu'à ce que le débit correspondant à la paroi « propre » ait été obtenu.

Pour chacun de ces anions, je passai du milieu $\text{OH}^- \frac{N}{500}$ au milieu $\text{OH}^- \frac{N}{500} + \text{gros ions } \frac{N}{500}$. Je constatai alors que la présence des ions considérés dans le milieu entraîne toujours un ralentissement dans le débit (avec exception pour le naphtalène sulfonate, qui sera expliquée plus loin), sans qu'un renversement de signe soit obtenu.

TABLEAU XVI

	Osmose par minute en milieux	
	$\text{OH}^- \frac{N}{500}$	$\text{OH}^- \frac{N}{500} + \text{« gros ions » } \frac{N}{500}$
Formiate.....	120	66
Acétate	120	60
Butyrate	120	76
Propionate	120	20
Naphtalène sulfonate.....	120	184

35. Influence du diamètre des canaux capillaires au travers desquels se fait l'osmose. — Il paraît donc difficile d'éviter la notion d'un entraînement par les ions étudiés, dans le champ électrique.

Un contrôle quantitatif semble même possible : si l'entraînement existe, le débit qui lui correspond doit dépendre du diamètre des canaux dans lesquels se meuvent les ions. Un calcul identique à celui qui donne la loi de Poiseuille (la force motrice étant proportionnelle au volume) montre en effet, dans le cas simple d'os-

mose au travers d'un tube cylindrique, que ce débit devrait être proportionnel à la quatrième puissance du diamètre d .

Or, le débit dû à l'osmose électrique est proportionnel à la deuxième puissance de ce diamètre.

Si nous considérons des tubes capillaires de diamètres différents, le débit observé pour chacun d'eux, sera la différence entre le débit osmotique proportionnel à d^2 et le débit dû aux « ions moteurs » proportionnel à d^4 . Si nous passons d'un certain diamètre à un autre notablement plus grand, la variation de débit osmotique devient négligeable par rapport à l'autre. Et la variation du débit observé doit être sensiblement celle entraînée par les « ions moteurs ». D'où un moyen de vérifier s'il y a bien entraînement du liquide par ces ions.

J'ai d'abord essayé de constituer un diaphragme avec des paillettes de chlorure de chrome de différentes grosseurs, obtenues par précipitation fractionnée. Avec les grosses paillettes, je n'ai pu obtenir de résultats nets parce que la moindre différence de niveau entraînait le liquide dans le sens du rétablissement de ce niveau, s'opposant par conséquent au mouvement à observer.

Je me rappelai alors la possibilité d'observer l'osmose électrique au travers d'un tube capillaire unique (QUINCKE) et je substituai au diaphragme de chlorure de chrome un tube capillaire unique (de calibre connu). Il m'était facile alors de comparer l'osmose au travers de deux tubes de diamètres notablement différents.

Ces tubes d'une longueur totale de 50 centimètres environ étaient courbés à angle droit au tiers de leur longueur. La partie la plus courte plongeait dans un large bac contenant la solution qui devait remplir le tube. La partie horizontale reposait sur la plateforme d'un support à crémaillère (ce qui permettait de régler facilement le niveau du liquide dans le tube capillaire). Une électrode plongeait dans le liquide du bac. A quarante centimètres au delà de l'origine du tube, et soudée au tube de verre, se trouvait l'autre électrode (en platine). Au delà de cette électrode, le tube était gradué en millimètres ⁽¹⁾. Le ménisque était amené dans cette région.

Les deux tubes de diamètres différents portés par le support à crémaillère plongeaient simultanément dans la même solution. Je passais rapidement de l'un à l'autre en abaissant ou élevant le support pour établir l'équilibre du ménisque dans le tube capillaire.

Le champ était d'environ 40 volts par centimètre et le débit pour chaque tube était évalué en divisions par minute.

Le volume compris entre deux divisions varie d'un tube à l'autre comme la section droite du tube. Déjà, dans cette évaluation du débit en divisions, la proportionnalité à la deuxième puissance du diamètre est introduite. En sorte que le débit dû à l'osmose électrique se traduit par le même nombre pour les deux tubes (comme je l'ai vérifié).

Seule la différence des débits due aux ions « moteurs » subsiste et cette diffé-

⁽¹⁾ Le volume compris entre deux divisions équidistantes varie donc d'un tube à l'autre comme la section droite du tube.

rence comptée en divisions par minute doit être proportionnelle non plus à la quatrième puissance du diamètre, mais à la deuxième puissance seulement.

J'étudiai alors successivement l'action des anions des sels suivants (anions de mobilités et de complexité différentes, appartenant à des groupes chimiques différents) :

Formiate, acétate, butyrate, proponiate, phénate, benzoate, naphthalène sulfonate, oléate, guttate.

J'ai observé que :

1° Pour tous les corps étudiés leur présence dans le milieu entraîne un ralentissement notable dans le débit, ralentissement de débit qui varie pour un même tube, avec la nature des ions.

2° La diminution de débit due à l'entraînement du liquide par l'un quelconque de ces ions, est toujours plus grande pour le tube de plus grand diamètre.

Mais l'influence du calibre n'est pas celle attendue : la diminution de débit est seulement un peu plus grande avec le tube de plus grand diamètre. Les résultats sont rassemblés dans le tableau XVI en ce qui regarde l'influence du diamètre pour une même concentration en anions (N/500). Les corps sont placés dans l'ordre d'une diminution croissante de débit.

TABLEAU XVI

Nature du milieu	Signe de la paroi	Osmose par minute pour les calibres	
		0 mm. 60	0 mm. 10
NaOH $\frac{N}{500}$	—	200	200
+ acétate $\frac{N}{500}$	—	176	193
+ butyrate $\frac{N}{500}$	—	171	189
+ phénate $\frac{N}{500}$	—	168	200
+ formiate $\frac{N}{500}$	—	150	187
+ propionate $\frac{N}{500}$	—	151	182
+ benzoate $\frac{N}{500}$	—	141	150
+ naphthalène sulfonate $\frac{N}{500}$	—	120	141
+ oléate $\frac{N}{500}$	—	42	55
+ guttate $\frac{N}{500}$	—	40	52

Nous voyons par ce tableau que l'influence du calibre du tube au travers duquel se fait l'osmose, bien qu'elle soit toujours du sens prévu, n'a pas l'importance attendue.

36. Complication due à l'adsorption d'acides faibles. — Un autre phénomène vient donc se superposer à l'entraînement du liquide par les micelles. Nous

allons peut-être en avoir idée en tenant compte de ce que la concentration en « ions moteurs » joue un rôle important (variable suivant l'ion considéré et suivant la paroi).

L'examen des résultats relatifs aux débits osmotiques entraînés par ces ions, en fonction de leur concentration c permet de les grouper de la façon suivante :

a) Formiate, acétate, propionate, phénate, benzoate, qui agissent de la façon qu'indique le tableau XVII.

TABLEAU XVII

	Formiate	Acétate	Benzoate	Phénate	Propionate
$\text{OH}^- \frac{N}{500}$	200	200	200	200	200
$\text{OH}^- \frac{N}{500} + c \frac{N}{1000}$	171	176	160	168	178
$\text{OH}^+ \frac{N}{500} + c \frac{N}{500}$	150	176	141	168	151
$\text{OH}^- \frac{N}{500} + c \frac{N}{100}$	150	144	136	160	105

On voit que ces anions entraînent des diminutions de débit comparables, faiblement progressives, et croissant lentement avec la concentration.

b) Oléate et guttate, qui agissent de la façon qu'indique le tableau XVIII.

Pour ces corps, l'action des « ions moteurs » atteint presque sa valeur maximum pour une faible concentration ($N/1\ 000$).

TABLEAU XVIII

	Oléate	Guttate
$\text{OH}^- \frac{N}{500}$	200	200
$\text{OH}^- \frac{N}{500} + c \frac{N}{1000}$	57	44
$\text{OH}^- \frac{N}{500} + c \frac{N}{500}$	42	40
$\text{OH}^- \frac{N}{500} + c \frac{N}{100}$	80	37

Nous voyons une fois de plus se comporter ici de façon analogue l'oléate et le guttate de potassium, dont nous avons eu souvent à rapprocher les propriétés. Nous avons vu, en particulier, que l'acide oléique et ce qu'on pourrait appeler l'acide guttique ont des propriétés analogues.

Il est remarquable que tous les ions qui viennent d'être étudiés correspondent à des acides faibles, qui apparaissent par hydrolyse au sein des solutions de leurs sels.

On est tenté alors de supposer que le phénomène dont l'action se superpose à celle des « ions moteurs » est une adsorption de ces acides faibles par la paroi, plus rapidement importante en fonction de la concentration pour les acides oléique et guttique.

Je rappellerai, en effet, que la surface libre des « eaux de savon » adsorbent des molécules d'acide oléique ou guttique et que cela s'interprète selon l'hypothèse de LANGMUIR par le fait que le groupement CO^2H est très hygroscopique, alors que le reste hydrocarboné de la molécule d'acide ne l'est pas.

En sorte que certaines molécules viennent se dresser perpendiculairement à la surface, le reste hydrocarboné sortant de l'eau. On conçoit que le même phénomène puisse se produire de place en place le long d'une paroi de verre bien que de façon peut-être moins accentuée et d'autre part que ce même phénomène doive se produire pour toute la série des acides organiques avec une importance d'autant plus faible que le groupement hydrocarboné sera moins important. En sorte que par exemple, même pour un corps aussi simple que l'acide acétique, il y ait adsorption de cet acide le long de la surface qui limite le liquide.

S'il en est ainsi, le ralentissement de débit entraîné, par exemple, par l'addition d'acétate, doit se rapporter non pas à l'osmose 200 mesurée en l'absence d'acétate mais à ce qu'est réellement devenue l'osmose vis-à-vis d'une paroi qui n'est plus du verre mais du verre partiellement revêtu d'acide acétique.

A l'appui de cette façon de voir, je veux parler des résultats obtenus avec le naphthalène sulfonate qui paraissent bien militer en faveur d'une « teinture » de la paroi.

Nous avons vu (tableau XVI) dans l'osmose au travers d'un diaphragme de chlorure de chrome, apparaître avec tous les ions étudiés une diminution de débit.

Le naphthalène sulfonate seul se rangeait à part, entraînant non pas une diminution, mais une augmentation de débit.

Or, après lavage du diaphragme par de la soude $\frac{\text{N}}{500}$, on trouve un débit considérablement ralenti et égal à 40, et ce n'est qu'après un lavage plus prolongé qu'on retrouve bien le débit 120 correspondant à la paroi de chlorure de chrome en milieu soude $\frac{\text{N}}{500}$.

TABLEAU XIX

Diaphragme de chlorure de chrome

Nature du milieu	Signe de la paroi	Osmose par minute
$\text{NaOH } \frac{\text{N}}{500}$	—	120
+ naphthalène sulfonate $\frac{\text{N}}{500}$	—	184
Après lavage par $\text{NaOH } \frac{\text{N}}{500}$	—	40
Après lavage plus prolongé	—	120

Il semble bien que dans ce cas, la paroi ait été modifiée, « teinte », par le naphthalène sulfonate. Pour des traces de naphthalène sulfonate la paroi est sans

doute peu modifiée et l'action des gros « ions moteurs » de naphthalène sulfonate se manifeste pratiquement seule ; mais la paroi de chlorure de chrome adsorbe sans doute très énergiquement le naphthalène sulfonate, en sorte que pour la concentration $\frac{N}{500}$ l'osmose électrique est modifiée, et peut bien être très augmentée.

Le débit observé 184 serait naturellement encore inférieur au débit dû à cette osmose seule, en raison du reflux toujours existant dû aux « ions moteurs ».

J'ai cherché à retrouver cette action du naphthalène sulfonate dans le cas simple du tube de verre. Dans ce cas, le naphthalène sulfonate se comporte comme les autres ions étudiés et la modification superficielle de la paroi, si elle existe, n'est pas plus forte que pour les autres ions.

37. Etude particulière de l'osmose d'eau gélatinée dans un tube de verre. —

J'avais tâché de retrouver dans ces conditions simples (osmose au travers d'un seul tube) l'action des micelles « motrices » de gélatine. Pas plus que pour les ions étudiés, l'influence du calibre n'a été celle attendue : le ralentissement (très important) du débit dû à la présence de la gélatine était seulement un peu plus grand avec le tube de plus grand diamètre, comme le montre le tableau XX.

TABLEAU XX

Nature du milieu	Signe de la paroi	Osmose par minute pour les calibres	
		0 mm. 60	0 mm. 10
NaOH $\frac{N}{500}$	—	200	200
+ gélatine $\frac{1}{1000}$	—	12,5	24
+ gélatine $\frac{1}{500}$	—	4	16
+ gélatine $\frac{1}{100}$	—	0	0

Nous trouvons ainsi pour la gélatine et le verre en milieu alcalin, de façon plus accentuée encore, ce que nous trouvons pour l'acide oléique (ou guttique) et le verre. Nous devons donc encore penser qu'il y a revêtement du verre par la gélatine.

Cette adsorption va se manifester également en milieu acide.

La paroi de verre, nous le savons, puisqu'elle est négative dans l'eau pure, est chargée négativement par dissociation superficielle. En milieu acide, elle devient pratiquement neutre mais son signe ne se renverse pas. C'est ce que j'ai trouvé en voulant observer l'osmose au travers d'un tube de verre en milieu acide. Malgré la grandeur du champ (40 volts par centimètre) aucune osmose observable ne s'est produite. Ayant ainsi réalisé une paroi neutre, j'espérais par l'introduction des micelles de gélatine dans ce milieu acide, voir apparaître seul, le débit « moteur »

dû aux micelles. Celles-ci devaient se déplacer dans le champ, et grâce à leur entraînement du liquide, donner lieu à un débit observable.

Or, aucun débit n'est apparu avec l'introduction dans le milieu de micelles de gélatine, quelles que soient d'ailleurs la concentration en ions H^+ et en micelles de gélatine.

Il faut donc supposer que les micelles de gélatine tapissent la paroi de verre. Le débit nul apparent serait alors la somme algébrique de deux débits égaux, l'un dû à l'osmose électrique produite le long de la paroi positive de gélatine (qui habille le verre) l'autre dû à l'entraînement du liquide par les micelles.

On peut alors se demander pourquoi cet équilibre de deux débits antagonistes n'est pas modifié par l'apport dans le milieu soit de nouveaux ions H^+ (pour une même concentration en micelles de gélatine) soit de nouvelles micelles de gélatine (pour une même concentration en ions H^+).

En fait, l'étude de l'osmose électrique au travers d'un diaphragme constitué par une gelée de gélatine, a montré que la gélatine prenait sa charge maximum en milieu de faible concentration en ions H^+ ou OH^- . Nous comprenons ainsi que pour une concentration donnée en micelles de gélatine l'apport de nouveaux ions H^+ qui resteront inefficaces dans le milieu ne modifie pas le débit tant pour l'osmose que pour le reflux dû aux micelles.

Il reste à comprendre pourquoi un nouvel apport de micelles de gélatine au delà d'une certaine concentration en gélatine n'augmente pas le débit du liquide refoulé par ces micelles.

38. Conclusion. — Le cas du naphthalène sulfonate et celui de la gélatine qui mettent clairement en évidence une « teinture » de la paroi, nous permettent donc de penser qu'il y a dans tous les cas modification superficielle de la paroi. Cette modification superficielle serait due, pour la plupart des ions étudiés, à une adsorption des acides faibles par la paroi. La nature de la paroi interviendrait donc pour compliquer encore les phénomènes. L'examen des résultats relatifs à l'action d'un ion déterminé montre en effet que l'action est différente suivant qu'on étudie l'osmose au travers d'un diaphragme de chlorure de chrome ou au travers d'un tube de verre.

Il n'en est pas moins vrai qu'on peut considérer comme certain l'entraînement du liquide par les ions « lents » ou par les micelles dans un champ électrique.

Je ne peux m'empêcher, en terminant, d'insister sur l'extrême complication des mouvements qui se produisent dans un électrolyte traversé par un courant :

Le déplacement des ions, celui des micelles, le transport du liquide qu'ils entraînent avec eux, l'osmose électrique le long de la paroi, paroi elle-même modifiée par une adsorption très variable selon la liqueur, enfin les reflux dus au fait que le liquide est écarté de son équilibre hydrostatique, existent de façon certaine, et superposent leurs effets.

CHAPITRE VI

LES MEMBRANES

39. Rôle des membranes dans les êtres vivants. — On connaît l'importance immense des membranes dans les êtres vivants. C'est au travers de membranes que se font par exemple, la respiration, la nutrition, les sécrétions, et plus généralement tous les échanges qui assurent le fonctionnement des cellules vivantes se font au travers de la paroi de ces cellules.

La connaissance du mécanisme de l'activité des membranes a donc une importance fondamentale. Cette activité ne se réduit pas, au reste, ainsi que l'a récemment prouvé M. LAPICQUE, à l'activité que peuvent posséder des membranes non vivantes, où il ne se passe plus de réactions. Mais ce qu'on peut expliquer sans faire appel à des réactions chimiques (ou à des mouvements déterminés par ces réactions) peut déjà être une contribution utile ; et une explication physico-chimique même partielle de ces phénomènes peut nous faire mieux comprendre la part qui revient dans les échanges au fait que la membrane est vivante.

40. Osmose au travers de membranes inertes. — DUTROCHET d'abord, puis GRAHAM eurent l'idée d'étudier l'osmose de substances dissoutes au travers de membranes organiques mortes. La technique était la suivante : On tendait sur un osmomètre ordinaire une vessie de porc débarrassée de sa tunique musculaire. L'osmomètre était plongé dans un vase rempli d'eau où la température était maintenue constante. Le niveau variait d'abord rapidement puis restait stationnaire ; à ce moment, on notait la hauteur d'ascension dans le tube de l'osmomètre, celle-ci mesurait ce que GRAHAM appelait la « force osmotique » de la substance dissoute dont l'osmomètre était rempli. Et GRAHAM classa les substances selon cette « force osmotique ».

Comme l'a rappelé M. PIERRE GIRARD ⁽¹⁾ cet ordre est le suivant :

1° Substances de « force osmotique » négligeable (non électrolytes).

(1) Journal de Chimie physique, t. 17, p. 383, 1919.

2° Substances de « force osmotique » décelable mais faible (sels neutres) ;

3° Substances dont la « force osmotique » est grande, avec appel de la solution diluée vers la solution concentrée.

Dans cette catégorie figurent principalement des sels acides ou basiques s'hydrolysant aisément (tel CO_3Na_2) ;

4° Substances dont la « force osmotique » est grande mais négative (la solution sort de l'osmomètre). Ce sont les acides forts et des sels acides (comme le trichlorure d'or).

Pendant longtemps, on ne sut rien tirer de ces observations qui furent récemment interprétées par M. P. GIRARD (1).

41. Polarisation des membranes. — En étudiant comme l'avait fait GRAHAM l'osmose au travers de membranes inertes, M. GIRARD a découvert un phénomène nouveau dont la membrane est le siège.

Il constata que la membrane qui sépare deux solutions inégalement concentrées d'un même électrolyte (acide ou basique) est le siège d'une force électromotrice correspondant à une polarisation de la membrane.

π étant le voltage d'un couple liquide constitué par deux solutions d'inégale concentration d'un électrolyte *acide* ou *basique*, si entre les deux éléments du couple on interpose une membrane en vessie de porc, on trouve un voltage π' qui peut être inférieur ou supérieur à π .

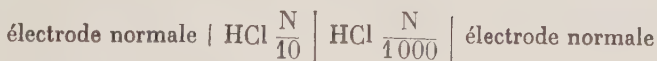
Si le couple est constitué par deux solutions d'inégale concentration d'un électrolyte *neutre*, l'interposition de la membrane ne modifie pas le voltage.

M. GIRARD a constaté que les corps de « force osmotique » notable polarisent la membrane et que les corps classés par GRAHAM dans l'ordre d'une « force osmotique » croissante se classent aussi dans l'ordre d'une polarisation croissante.

Il était remarquable que les électrolytes acides ou basiques fussent les seuls à produire la polarisation. M. GIRARD fut par là conduit à penser que les règles générales d'électrisation par les ions H^+ et OH^- devaient s'appliquer aux parois des interstices capillaires de la membrane et conditionner la polarisation.

S'il en est ainsi, contre la paroi des interstices se fixeront des ions H^+ ou OH^- . En regard, portés par la veine liquide, seront des ions du signe opposé.

Reprenons l'une des expériences de M. GIRARD. Soit π le voltage du couple liquide



Grâce à la diffusion plus rapide des ions H^+ vers la solution la plus diluée, un champ électrique se crée, dirigé de la solution la plus diluée à la solution la plus concentrée.

Introduisons la membrane et supposons que les parois des interstices se chargent par des ions H^+ . La veine liquide négative se déplacera (Fig. 6) dans le sens de la flèche par osmose électrique dans le champ électrique dû à la diffusion. Ce déplacement du liquide développera comme il a été expliqué (n° 2) une force contrélec-

tromotrice de filtration. Un régime permanent s'établira, caractérisé par le voltage mesurable π' du couple liquide cloisonné.

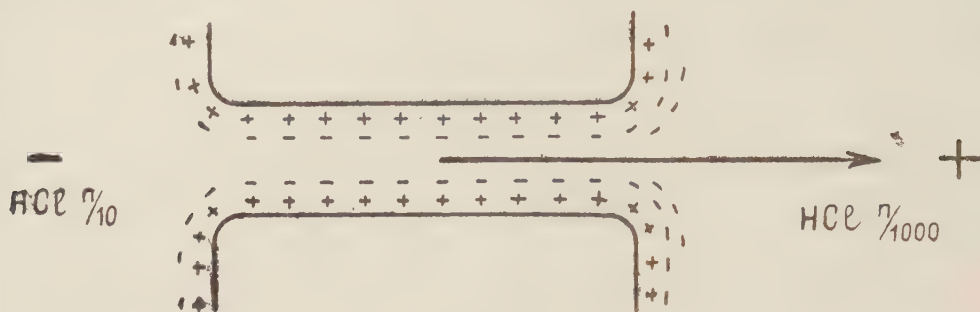


fig. 6.

On trouve dans cette expérience π égal à 0,060 volts et π' égal à 0,045 volts.

Si force électromotrice du couple liquide d'une part, force contreélectromotrice d'autre part, agissaient seules, on devrait toujours après cloisonnement du couple liquide observer un abaissement du voltage. C'est bien ce qui se passe souvent, mais on observe aussi parfois une augmentation du voltage (K_2CO_3 ou $CuCl_2$) ou même un renversement de son signe ($BaCl_2$ « acide »).

Une autre cause intervient donc sûrement dans ces derniers cas. On peut par suite se demander si cette cause inconnue n'agit pas dans tous les cas, superposant son action à celle de la force contreélectromotrice de filtration.

Considérons l'un des cas où l'interposition du septum entraîne une augmentation du voltage, celui du carbonate du potassium par exemple, pour lequel le voltage passe de + 26 millivolts à + 60 millovolts.

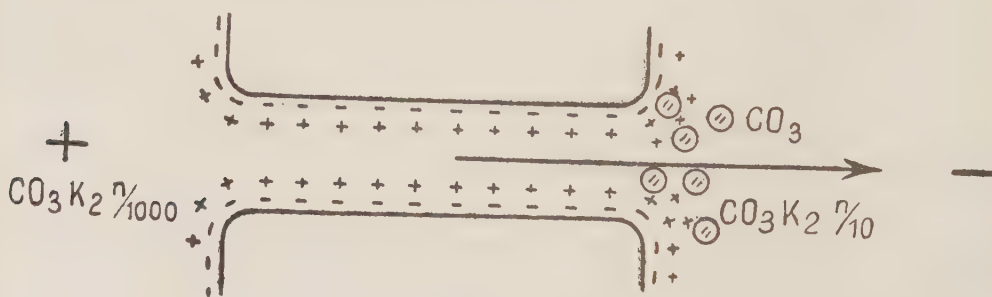


Fig. 7.

En l'absence de membrane, le champ est dû au fait que les ions K^+ plus rapides que les ions CO_3^{--} diffusent plus rapidement vers la solution diluée.

Puisque sans changer de sens ce champ grandit encore par l'interposition de la membrane (malgré l'apparition d'une force contreélectromotrice de filtration) c'est probablement parce que les ions CO_3^{--} sont arrêtés (ou du moins retardés)

par le septum. Ils peuvent l'être en effet, comme le suggère M. J. PERRIN, si les interstices capillaires de la membrane ont une étroitesse telle que les ions CO_3^{--} ne puissent s'y engager, repoussés fortement par les charges négatives qui tapissent la paroi (Fig. 7). Cette explication se généralisera bien entendu pour tous les ions polyvalents ⁽¹⁾.

On devait donc pouvoir obtenir, dans les mêmes conditions, des polarisations différentes avec des membranes à interstices capillaires différents, polarisations d'autant plus grandes que ces interstices seraient plus petits.

42. Membranes artificielles. — Il nous est difficile de connaître même approximativement le calibre moyen des interstices des membranes naturelles. Il est même probable que ces interstices sont de calibres variés, s'anastomosant les uns avec les autres, de telle sorte qu'il est difficile de faire, avec ces membranes, la part du calibre dans le phénomène de polarisation.

Mais nous arriverons peut-être à déterminer à volonté l'importance des interstices si, au lieu d'employer une membrane « naturelle » nous construisons notre membrane par tassement de particules choisies à notre volonté.

C'est ce qui a été fait avec grand avantage comme nous l'avons vu pour étudier l'osmose électrique. (Et nous pourrions rechercher si une polarisation s'établit pour chacun des diaphragmes ainsi déjà utilisés).

Cela sera particulièrement utile, parce que nous pourrions précisément fixer la grandeur des interstices, pour les diaphragmes faits avec les sphérules rigides que l'eau précipite d'une solution alcoolique de gomme gutte ou de résine. Si les sphérules qui s'empilent comme des billes dans un pareil diaphragme sont de tailles variées, les interstices seront irréguliers (et de fait c'était le cas pour ceux au travers desquels j'ai étudié l'osmose électrique, ce qui n'avait pas alors d'inconvénient).

Mais nous pouvons construire un édifice régulier analogue à des piles de boulets avec des sphérules de diamètre uniforme, obtenues par centrifugation fractionnée suivant la méthode de M. J. PERRIN. L'ensemble des interstices forme un système lacunaire régulier dont les dimensions sont évidemment proportionnelles au diamètre des sphérules empilées les unes sur les autres.

J'ai donc constitué un diaphragme avec des billes de gomme gutte de diamètre uniforme 4μ , diaphragme tassé par centrifugation au fond d'un tube en U.

43. Le phénomène de polarisation se retrouve avec ces membranes artificielles. — Il était intéressant, d'abord, d'observer si, avec une telle membrane, le phénomène de polarisation subsisterait. J'ai donc recommencé l'expérience avec le couple liquide



⁽¹⁾ Enfin M. J. PERRIN voit une autre cause de mouvement dans l'attraction, vers la solution concentrée, de l'eau par les ions polyvalents retenus devant le diaphragme ; il semble alors qu'on puisse expliquer toutes les apparences signalées par M. Girard.

mesurant le voltage de ce couple non cloisonné, puis celui d'un couple identique, mais cloisonné par la membrane artificielle de gomme gutte.

Pour réaliser ce cloisonnement, je remplissais l'une des branches du tube en U (qui contenait le diaphragme de gomme gutte) par la solution diluée $\text{HCl } \frac{N}{1000}$; l'autre branche était remplie par la solution concentrée $\text{HCl } \frac{N}{10}$.

Je constatai ainsi que la membrane de gomme gutte produit, comme le faisait la vessie de porc, un abaissement du voltage du couple liquide, voltage qui passait alors de la valeur $0^{\circ}.060$ correspondant au couple liquide non cloisonné, à la valeur $0^{\circ}.044$.

La polarisation se produisait donc avec ces membranes artificielles. La polarisation obtenue avec la gomme gutte est d'ailleurs ici très inférieure à celle que produisait la vessie de porc. Nous passons en effet de 60 millivolts à 44 millivolts ce qui fait 16 millivolts de polarisation, tandis qu'avec la vessie de porc on tombait à 45 millivolts ce qui faisait une polarisation presque triple de 45 millivolts.

J'ai fait une expérience semblable avec un diaphragme de mastic, opérant cette fois avec des liqueurs alcalines ⁽¹⁾ (décinormales et millinormales); le montage était tout à fait semblable, mais les grains de mastic n'avaient pas été soumis à la centrifugation fractionnée et avaient des tailles très diverses.

Le voltage égal à 40 millivolts pour le couple non cloisonné, tombait à 20 millivolts pour le couple cloisonné.

La polarisation par le diaphragme de mastic est donc forte.

Enfin, j'ai retrouvé pour un diaphragme fait de grains de gomme gutte, avec des ions polyvalents $(\text{NO}_3)_2\text{Cu}$, ce genre de polarisation découvert par M. GIRARD pour lequel le voltage du couple change de signe après interposition du septum: le voltage passant alors de $+ 32$ millivolts à $- 18$ millivolts.

44. C'est bien l'électrisation de la membrane qui conditionne le phénomène.

— Avant de chercher sur des membranes de gomme gutte l'influence du calibre, j'ai été amenée à démontrer expérimentalement que l'électrisation du septum est bien, comme M. GIRARD l'a nettement exprimé, la condition nécessaire de la polarisation de la membrane.

J'ai pu, en effet, dans ce cas spécial de la gomme gutte profiter de ce que l'électrisation s'annule pratiquement en milieu franchement acide. Nous avons vu en effet (9) que la paroi de gomme gutte, chargée négativement par dissociation superficielle, reste négative en milieu acide, mais sa charge diminue à mesure que la concentration en ions H^+ diminue, jusqu'à s'annuler pratiquement pour une concentration en ions H^+ de $N/50$. Dans un tel milieu nous pouvons donc réaliser avec la gomme gutte une membrane pratiquement neutre.

J'ai alors préparé un diaphragme fait de grains longuement lavés avec de l'acide chlorhydrique $N/50$ et étudié la force électromotrice des couples liquides constitués par



(1) Pour lesquelles il se trouve que M. GIRARD n'a pas donné d'exemple.

et



Pour aucun de ces couples liquides l'introduction de la membrane de gomme gutte ainsi déchargée n'a modifié le voltage :

		Couple liquide non cloisonné	Couple liquide cloisonné
Electrode normale	$\text{HCl } \frac{\text{N}}{50} \mid \text{HCl N} \mid$	Electrode normale....	
		0 v. 050	0 v. 050
Electrode normale	$\text{HCl } \frac{\text{N}}{10\,000} \mid \text{HCl } \frac{\text{N}}{50} \mid$	Electrode normale.	
		0 v. 040	0 v. 041

Ainsi, la polarisation disparaît en même temps que l'électrification du septum.

45. Le calibre influe sur la polarisation. — J'ai préparé par centrifugation une membrane faite de sphérules de gomme gutte de diamètre inférieur à 4μ . Si le calibre des canaux intervient dans la polarisation, comme nous l'avons supposé, celle-ci devrait être plus importante avec ces grains qu'elle ne l'est avec les grains de 4μ de diamètre.

J'ai donc étudié la force électromotrice du couple liquide $\text{HCl } \frac{\text{N}}{10\,000} / \text{HCl } \frac{\text{N}}{10}$ cloisonné par cette nouvelle membrane de gomme gutte. Alors qu'avec la membrane de gutte faite de grains de 4μ de diamètre, la polarisation était de 16 millivolts elle est de 20 millivolts avec la nouvelle membrane faite de grains notablement plus petits. Le polarisation devient donc plus importante quand le calibre des interstices diminue.

Dans toutes les mesure que j'ai faites et dont je ne parle pas ici parce qu'elles sont à compléter, j'ai ainsi observé une polarisation plus grande avec les diaphragmes faits des grains les plus petits.

On conçoit en définitive qu'en construisant des membranes avec des sphérules calibrées, on pourra étudier séparément chacun des facteurs qui paraissent intervenir dans le fonctionnement des membranes inertes.

On peut même espérer retrouver des propriétés de membranes vivantes en communiquant aux sphérules du diaphragme un mouvement circulatoire qui ressemble aux mouvements coordonnés que M. LAPICQUE signale dans certaines de ces membranes vivantes.

RÉSUMÉ

I. — Mes recherches se rattachant pour la plus grande part à l'électrisation d'adsorption, j'ai d'abord cherché dans cet exposé à préciser nos connaissances sur ce phénomène. J'ai notamment fait observer que toute osmose électrique entraîne la production d'une *force contrélectromotrice de filtration*. J'ai apporté de nouvelles vérifications des règles connues d'électrisation, que j'ai complétées en ce qui regarde l'action des ions polyvalents. J'ai enfin montré par l'étude expérimentale de certaines parois comment les diverses apparences observées s'expliquent par *superposition de deux phénomènes*, l'un général tenant à l'action des acides et des alcalis, l'autre spécifique tenant à une *ionisation superficielle* de la paroi.

II. — J'ai de même essayé de préciser nos connaissances sur l'état colloïdal et j'espère avoir montré que les théories « physiques » ou « chimiques » jusqu'ici présentées, loin de s'exclure comme on l'a parfois avancé, interviennent toutes de façon nécessaire dans la compréhension de cet état colloïdal, avec une importance relative qui dépend de la nature du colloïde. J'ai dans ce sens expliqué les mécanismes physiques et chimiques suivant lesquels les micelles peuvent se former et subsister en équilibre, ou coaguler. J'ai à ce propos constaté que même après coagulation, le colloïde conserve une électrisation amoindrie mais notable.

Enfin j'ai pu obtenir avec la gomme gutte, non seulement les suspensions ordinaires, mais de vraies solutions colloïdales, ce qui donne (à ce que je crois) la première preuve expérimentale qu'une même substance peut suivant les circonstances fonctionner comme cristalloïde ou comme colloïde.

III. — Je me suis trouvée amenée à observer des liquides finement hétérogènes qui ne sont ni des suspensions ni des colloïdes mais forment *un nouveau groupe de liquides opalescents* où des granules se trouvent en équilibre statistique avec un liquide où ils sont solubles.

IV. — J'ai constaté un entraînement du liquide intermicellaire par les micelles que transporte le champ électrique. Comme il devenait alors probable, cette propriété appartient également à certains ions (comme je l'ai vérifié pour les anions lents d'acides organiques faibles).

V. — Il m'a enfin semblé que l'étude physico-chimique des membranes, étude si importante en biologie, serait facilitée, si l'on formait des membranes artificielles, notamment avec des sphérules calibrées par centrifugation.

J'ai pu ainsi prouver directement le rôle nécessaire de l'électrisation de la membrane et montrer l'influence du calibre des forces de cette membrane.

Ce travail a été fait au laboratoire de Chimie physique de la Sorbonne, sous la direction de M. Jean PERRIN, à qui je suis heureuse d'exprimer ici toute ma reconnaissance.

Je remercie d'autre part MM. M. P. GIRARD, M. LEVAILLANT et M^{me} RAMART, qui m'ont souvent prêté une aide très cordiale.

TABLE DES MATIÈRES

I. Electrification d'adsorption.

	Pages
1. Couches électriques liquides.....	5
2. Force contreélectromotrice de filtration.....	6
3. Epaisseur de la couche double.....	7
4. Un facteur général de l'électrification superficielle.....	7
5. Nouvelles vérifications	9
6. Hypothèse expliquant le rôle des ions H^+ et OH^-	10
7. Influence de la nature de la paroi.....	10
8. Action des ions polyvalents sur une paroi ionisée.....	11
9. Etude expérimentale de parois à dissociation superficielle.....	12
10. Les divers genres d'ionisation superficielle	14
11. Parois amphothères	14

II. L'état colloïdal.

12. Les Micelles	16
13. Mode de formation des micelles.....	17
14. Causes pouvant produire et causes pouvant limiter la floculation.....	17
15. Solutions colloïdales en équilibre chimique.....	19
16. Dialyse d'un colloïde en équilibre chimique.....	20
17. Gomme gutte colloïdale obtenue par hydrolyse.....	20
18. Gomme gutte colloïdale obtenue par double décomposition.....	22
19. Cette solution est bien une vraie solution colloïdale.....	22
20. La même substance peut fonctionner comme cristalloïde ou comme colloïde....	23
21. Suspensions et solutions colloïdales.....	23

III. Un nouveau type de systèmes finement hétérogènes.

22. Mélanges opalescents de résine, alcool et eau.....	26
23. Particules solubles en suspension	26
24. Généralité du phénomène	27
25. Régénération de sphérules	27
26. Equilibre statistique entre sphérules solubles et liquide (théorie)	28
27. Généralité de l'opalescence. Opalescence critique	31

	Pages
IV. La coagulation.	
28. Rôle de la charge des micelles.....	32
29. Osmose électrique au travers de divers coagulums.....	33
30. Analyse de divers mécanismes de coagulation.....	37
31. Compréhension du mécanisme de la coagulation.....	38
V. Entraînement du liquide intergranulaire par les micelles ou les ions dans un champ électrique.	
32. Revêtement de parois par des micelles.....	40
33. Entraînement du liquide par les micelles dans un champ électrique.....	41
34. Extension aux gros ions.....	44
35. Influence du diamètre des canaux capillaires au travers desquels se fait l'osmose.....	45
36. Complication due à l'adsorption d'acides faibles.....	47
37. Etude particulière de l'osmose d'eau gélatinée dans un tube de verre.....	50
38. Conclusion	51
VI. Les Membranes.	
39. Rôle des membranes dans l'organisme.....	52
40. Osmose au travers de membranes inertes.....	52
41. Polarisation des membranes.....	53
42. Membranes artificielles	55
43. On retrouve avec ces membranes artificielles le phénomène de polarisation....	55
44. L'électrisation de la membrane est bien ce qui conditionne le phénomène.....	56
45. Le calibre influe sur la polarisation.....	57
Résumé	58

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

RAPPORTS ENTRE LA CHIMIE DES COMPLEXES MINÉRAUX
ET LES DOCTRINES ÉLECTRONIQUES

VU ET APPROUVÉ :

Paris le 16 mars 1923.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,
M. MOLLIARD.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,
P. APPELL.

